

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-194744

(43)Date of publication of application : 19.07.2001

(51)Int.Cl.

G03C 1/498  
G03C 1/76

(21)Application number : 2000-003251

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.01.2000

(72)Inventor : KARINO YUKIO

## (54) HEAT DEVELOPABLE IMAGE RECORDING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable image recording material excellent in water resistance after development and having good performance by water- based coating less liable to adversely affect the environment.

SOLUTION: The heat developable image recording material has at least one organic silver salt layer containing at least one non-photosensitive silver salt of an organic acid, a reducing agent for the silver salt and a binder on one face of the support and has an outermost protective layer containing a polymer latex having 20 to <70° C glass transition temperature on the organic silver salt layer coated face or at least one face opposite to the organic silver salt layer coated face with respect to the support. The outermost protective layer becomes a water resistant protective layer simultaneously with heat development.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the heat developing image recording ingredient which has at least one layer of organic-acid silver larers of a base material which, on the other hand, contain the reducing agent and binder of at least one kind of nonphotosensitivity organic-acid silver, and this organic-acid silver on a field As opposed to this organic-acid silver larer spreading side side or this organic-acid silver larer spreading side, and a base material on the other hand, the opposite side at least to a field The heat developing image recording ingredient characterized by having the outermost protective layer in which glass transition temperature contains 20-degree-C or more less than 70-degree C polymeric latex, and this outermost protective layer turning into a waterproof protective layer at heat developing and coincidence.

[Claim 2] The heat developing image recording ingredient according to claim 1 characterized by said outermost protective layer containing a water-soluble polymer and polymeric latex.

[Claim 3] The heat developing image recording ingredient according to claim 2 which carries out the description for said polymeric latex being contained 65 to 94% of the weight to the total amount of binders of said outermost protective layer.

[Claim 4] In the heat developing image recording ingredient which has at least one layer of organic-acid silver larers of a base material which, on the other hand, contain the reducing agent and binder of at least one kind of nonphotosensitivity organic-acid silver, and this organic-acid silver on a field As opposed to this organic-acid silver larer spreading side side or this organic-acid silver larer spreading side, and a base material on the other hand, the opposite side at least to a field The heat developing image recording ingredient characterized by having the outermost protective layer containing a water-soluble polymer and polymeric latex, and containing this polymeric latex 65 to 94% of the weight to the total amount of binders of the outermost protective layer.

[Claim 5] The heat developing image recording ingredient according to claim 4 with which glass transition temperature of said polymeric latex is characterized by 20-degree-C or more being less than 70 degrees C.

[Claim 6] The heat developing image recording ingredient according to claim 1 to 5 with which the field in which said outermost protective layer is formed is characterized by being said organic-acid silver spreading side side.

[Claim 7] The heat developing image recording ingredient according to claim 6 characterized by being formed by carrying out coincidence multistory spreading of said organic-acid silver larer and said outermost protective layer.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a heat developing image recording ingredient. The heat developing image recording ingredient of this invention is excellent in the water resisting property after development, and the bad influence to an environment can manufacture it easily by little drainage system spreading.

[0002]

[Description of the Prior Art] It has a sensitization layer on a base material, and many sensitive material which performs image formation by carrying out image exposure is known. The technique which forms an image with heat developing is in it as a system which contributes to environmental preservation and can simplify an image formation means. In recent years, in the photoengraving-process field, loss in quantity of processing waste fluid is strongly desired from environmental preservation or a space-saving viewpoint. Then, the ED about the heat developing sensitive material of the photoengraving-process application which can form the clear black image which can be made efficiently exposed with a laser scanner or a laser imagesetter, and has high resolution and sharpness is needed. According to such a heat developing sensitive material, it becomes possible to supply the heat developing [ which does not need solution system processing chemicals ] processing system which is more easy and does not spoil an environment to a customer.

[0003] Also in an image formation ingredient, since detailed depiction is required, a medical-application image has the description by which the image of cool tone is liked from a viewpoint of the ease of carrying out of a diagnosis the top which needs the high definition which is excellent in sharp nature and graininess. There is nothing that can be satisfied as an output system of a medical-application image, although the various hard copy systems using pigments, such as current, an ink jet printer, and electrophotography, and a color are circulating as a general image formation system.

[0004] The approach of forming an image with heat developing For example, a U.S. Pat. No. 3,152,904 specification, This No. 3,457,075 specification, And it is based on D. cross TABOA (Klosterboer). "with heat The silver system processed ( ) [ Thermally ] Processed Systems Silver " (the 8th edition (Imaging Processes and Materials) of Imaging Processes and Materials Neblette, and Sturge (Sturge) —) V. It is indicated in Walworth (Walworth), A. Shepp (Shepp) edit, Chapter 9, the 279th page, and 1989. Such a heat developing sensitive material contains nonphotosensitivity reducible silver salt (for example, organic-acid silver) and the reducible photocatalyst (for example, silver halide) of the amount of catalytic activity, and a silver reducing agent in the condition of having usually distributed in the organic binder matrix. In ordinary temperature, although sensitive material is stable, when it heats to an elevated temperature (for example, 80 degrees C or more) after exposure, it generates silver through the oxidation reduction reaction between reducible silver salt (it functions as an oxidizer) and reducing agents. This oxidation reduction reaction is promoted by the catalysis of the latent image formed of exposure. Since the silver generated by the reaction of the silver salt in which the reduction in an exposure field is possible becomes black and a non-exposing field and contrast are made,

formation of an image is made. It is indicated by the reference of many including a U.S. Pat. No. 2,910,377 specification and JP,43-4924,B.

[0005] The heat developing sensitive material known from the former has many which form the image formation layer by applying the coating liquid which uses organic solvents, such as ketones, as a solvent. A bad influence not only attains to the body by the production process, but using an organic solvent as a solvent becomes the factor which causes an environmental problem. In addition, the cost for recovery of a solvent costs very dearly, it is further hard to carry out the increase in efficiency of manufacture by multilayer coincidence multistory spreading etc., and a cost top is also disadvantageous. Then, the approach of forming an image formation layer using the coating liquid which uses water as a solvent is proposed.

[0006] However, in the heat developing image recording ingredient which used the gelatin of a publication for the surface protective layer, the water resisting property after heat developing is not enough for JP,11-119375,A using drainage system spreading etc. Moreover, in the heat developing image recording ingredient which has the surface protective layer which used the polymeric latex of a publication as the principal component at JP,11-282123,A etc., although the water resisting property after heat developing is good, the shape of a spreading side at the time of carrying out high-speed coincidence multistory spreading is not enough, and the improvement is demanded.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the first technical problem which this invention tends to solve is to offer the waterproof outstanding heat developing image recording ingredient after development. Furthermore, the second technical problem is to offer the heat developing image recording ingredient which has the good engine performance by little drainage system spreading of the bad influence to an environment.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention person came to offer a header and this invention for the ability of the outstanding heat developing image recording ingredient which has expected effectiveness to be obtained by forming in a front face the protective layer which contains a specific ingredient at a specific rate, as a result of repeating examination wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem. Namely, this invention is set into the heat developing image recording ingredient which has at least one layer of organic-acid silver larers of a base material which, on the other hand, contain the reducing agent and binder of at least one kind of nonphotosensitivity organic-acid silver, and this organic-acid silver on a field. As opposed to this organic-acid silver larer spreading side side or this organic-acid silver larer spreading side, and a base material on the other hand, the opposite side at least to a field It has the outermost protective layer in which glass transition temperature contains 20-degree-C or more less than 70-degree C polymeric latex, and the heat developing image recording ingredient characterized by this outermost protective layer turning into a waterproof protective layer at heat developing and coincidence is offered. As for this heat developing image recording ingredient, it is desirable that the outermost protective layer contains a water-soluble polymer and polymeric latex. Moreover, as for polymeric latex, it is desirable to be contained 65 to 94% of the weight to the total amount of binders of the outermost protective layer. In the heat developing image recording ingredient with which this invention has at least one layer of organic-acid silver larers of a base material which, on the other hand, contain the reducing agent and binder of at least one kind of nonphotosensitivity organic-acid silver, and this organic-acid silver on a field again As opposed to this organic-acid silver larer spreading side side or this organic-acid silver larer spreading side, and a base material on the other hand, the opposite side at least to a field It has the outermost protective layer containing a water-soluble polymer and polymeric latex, and the heat developing image recording ingredient characterized by containing this polymeric latex 65 to 94% of the weight to the total amount of binders of the outermost protective layer is also offered. As for this heat developing image recording ingredient, it is desirable that the glass transition temperature of polymeric latex is 20 degrees C or more less than 70 degrees C. As for the heat developing image recording ingredient of this invention, it is desirable that the field in which the outermost protective layer is formed is an organic-acid

silver spreading side side. At this time, it is desirable to be formed by carrying out coincidence multistory spreading of an organic-acid silver larer and said outermost protective layer. In addition, it puts on this specification and “-” is range which includes the numeric value indicated before and behind that as the minimum value and maximum.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The heat developing image recording ingredient of this invention is explained below at a detail. The heat developing image recording ingredient of this invention has the organic-acid silver larer of a base material which, on the other hand, contains the reducing agent and binder of nonphotosensitivity organic-acid silver and this organic-acid silver on a field. The heat developing image recording ingredient of this invention contains the thermal recording ingredient with which said organic-acid silver larer turns into a heat-sensitive recording layer, and the heat developing sensitive material with which an organic-acid silver larer turns into a sensitization layer including a photosensitive silver halide further.

[0010] The heat developing image recording ingredient of this invention is characterized by having the outermost protective layer whose water resisting property improves with heat developing to one side or both sides. Specifically, the outermost protective layer contains a water-soluble polymer and polymeric latex. The glass transition temperature of the polymeric latex contained in the outermost protective layer is 20 degrees C or more less than 70 degrees C, and the content of this polymeric latex is 65 - 94% of the weight of the total amount of binders of the outermost protective layer. By forming the outermost protective layer which fulfills such conditions, a water resisting property can improve with heat developing, and the heat developing image recording ingredient excellent in blocking nature can be offered.

[0011] The water resisting property of the outermost protective layer can drip water on the front face of a heat developing image recording ingredient, and can evaluate it, the increment of swelling, i.e., amount, of thickness of a record ingredient after leaving it at 25 degrees C for 1 minute. Here, it is shown that a water resisting property is so good that the amount of swelling is small. It says that this amount of swelling of the direction after heat developing is [ “the outermost protective layer turns into a waterproof protective layer to heat developing and coincidence” ] smaller than heat developing before in this specification, and the amount of swelling after heat developing is 2 micrometers or less. The amount of swelling after heat developing is 1.5 micrometers or less more preferably, and is 1 micrometer or less still more preferably.

[0012] As a water-soluble polymer used for the outermost protective layer of the heat developing image recording ingredient of this invention, gelatin, polyvinyl alcohol (PVA), polyacrylamide, a water-soluble (meta) acrylic polymer, a water-soluble saccharide polymer, etc. can be used, and PVA and a water-soluble saccharide polymer are used preferably, for example. As PVA, the usual marketing PVA of 80 - 99% of saponification degrees and degrees of polymerization 200-5000, various denaturation polyvinyl alcohol (the alkyl denaturation PVA, the anion denaturation PVA, the silane denaturation PVA, the thiol denaturation PVA, hydrophobic-group denaturation PVA, etc.), etc. can be used. As a water-soluble saccharide polymer, water-soluble starch, a dextran, pectin, an agar, a mannan, Zhang Tan, carrageenan, a pullulan, an alginic acid, a water-soluble cellulosic (methyl cellulose, a hydroxy cellulose, a carboxymethyl cellulose, hydroxypropylcellulose), etc. can be used. In the outermost protective layer of the heat developing image recording ingredient of this invention, as for the content of a water-soluble polymer, it is desirable that it is 6 - 35% of the weight of the total amount of binders of the outermost protective layer, and it is 10 - 30 % of the weight more preferably.

[0013] As polymeric latex used for the outermost protective layer of the heat developing image recording ingredient of this invention For example, the latex of methyl methacrylate / ethyl acrylate / methacrylic-acid copolymer, The latex of methyl methacrylate / 2-ethylhexyl acrylate / styrene / acrylic-acid copolymer, The latex of styrene / butadiene / acrylic-acid copolymer, the latex of styrene / butadiene / divinylbenzene / methacrylic-acid copolymer, The latex of methyl methacrylate / vinyl chloride / acrylic-acid copolymer, the latex of a vinylidene chloride / ethyl acrylate / acrylonitrile / methacrylic-acid copolymer, etc. can be mentioned.

[0014] As for the polymeric latex used for the outermost protective layer of the heat developing

image recording ingredient of this invention, it is desirable that glass transition temperature ( $T_g$ ) is 20 degrees C or more less than 70 degrees C, and it is 20 degrees C or more less than 60 degrees C more preferably. When  $T_g$  of polymeric latex is too low, and saved in piles, about adhesion failure, it becomes empty, and when  $T_g$  is too high, there are a lifting and an inclination for a water resisting property to be hard to be discovered after heat developing.

[0015] In the outermost protective layer of the heat developing image recording ingredient of this invention, as for the content of polymeric latex, it is desirable that it is 65 - 94% of the weight of the total binder of the outermost protective layer, and it is 70 - 90 % of the weight more preferably. Although it is so desirable that the content of polymeric latex is large to a waterproof manifestation, when a content is too large, surface skinning tends to occur in process of desiccation, spreading failure of RECH, a wrinkling, a crack, etc. occurs, and there is an inclination which stops also being able to carry out accommodation of coating liquid viscosity easily. On the other hand, when the content of polymeric latex is too small, there is an inclination which a water resisting property cannot discover easily after heat developing.

[0016] In the outermost protective layer of the heat developing image recording ingredient of this invention, it is desirable that the coverage of a water-soluble polymer and polymeric latex is both sum total, and it is per [ 0.3-4.0g ] outermost protective layer/m<sup>2</sup>, and it is 0.3 - 2.0 g/m<sup>2</sup> more preferably.

[0017] A protective layer can be carried out if needed more than two-layer. For example, adhesion is improvable by making a protective layer two-layer and preparing the layer formed from the coating liquid which added a water-soluble polymer emulsification distribution object and/or hydrophobic polymeric latex to the side near an organic-acid silver larer. Moreover, pH of the coating liquid of the layer of the side near an organic-acid silver larer can be lowered, and by making pH of the coating liquid of the layer by the side of a front face higher than 3.8, by choosing the addition layer of the additive and film surface pH regulator which participate in development -- coexistence of the image quality engine performance and manufacture fitness can be aimed at -- an electrification regulator, an ultraviolet ray absorbent, a slipping agent, and a hardening agent, it can design so that spreading nature, manufacture fitness, and the image quality engine performance can be compatible.

[0018] In this invention, a mat agent can be added to the outermost protective layer for blocking resistance or conveyance nature amelioration. In addition, it can also add in the layer which functions as an outermost protective layer, or the layer near an outside surface. The mat agent is indicated by the paragraph numbers 0126-0127 of JP,11-65021,A. As for the amount of the mat agent used, it is desirable that they are per two and 1 - 400 mg/m<sup>2</sup> 1m of record ingredients, and it is 5 - 300 mg/m<sup>2</sup> more preferably. Although the method of \*\*\*\* is sufficient as whenever [ by the side of an organic-acid silver larer / mat ] if stardust failure does not arise, it is desirable that the Beck smoothness is 30 - 2000 seconds, and it is 40 - 1500 seconds more preferably. It is desirable that the Beck smoothness is 10 - 1200 seconds, it is 20 - 800 seconds more preferably, and whenever [ mat / of a back side ] is 40 - 500 seconds still more preferably.

[0019] The back layer applicable to this invention is indicated by the paragraph numbers 0128-0130 of JP,11-65021,A.

[0020] Although the nonphotosensitivity organic-acid silver used for this invention is comparatively stable, when it is heated more than 80 degrees C or it to light under existence of the exposed photocatalysts (latent image of a photosensitive silver halide etc.) and a reducing agent, it is silver salt which forms a silver image. Organic-acid silver may be the organic substance of arbitration including the source of complex ion which can be returned. Such nonphotosensitivity organic-acid silver is indicated by the 37th 18th page - of 24th line page [ 19th ] line of the paragraph numbers 0048-0049 of JP,10-62899,A, and the Europe patent public presentation EP 0803763ANo. 1 official report. The silver salt (a carbon number 10-30, preferably 15-28) of an organic acid, especially the silver salt of long-chain aliphatic carboxylic acid are desirable. As a desirable example of organic-acid silver, behenic acid silver, arachidic acid silver, stearic acid silver, silver oleate, silver laurate, caproic-acid silver, myristic-acid silver, palmitic-acid silver, such mixture, etc. can be mentioned. Although organic-acid silver can be

used in a desired amount, 0.1 – 5 g/m<sup>2</sup> is 1 – 3 g/m<sup>2</sup> desirable still more preferably as a silver content.

[0021] Although especially a limit does not have the configuration of the nonphotosensitivity organic-acid silver used for this invention, the piece-like organic-acid silver which is not set to this invention is desirable. This specification is defined as scaphocerite-like organic-acid silver as follows. When organic-acid silver salt is observed with an electron microscope, the configuration of an organic-acid silver salt particle is approximated with a rectangular parallelepiped and the side of this rectangular parallelepiped is set to a, b, and c from the shorter one (c may be the same as b.), it calculates for the numeric values a and b of the shorter one, and x is calculated as follows.

When x is calculated about  $x=b/a$ , thus about 200 particles and it considers as the average x (average), what fills the relation of  $x(\text{average}) \geq 1.5$  is made into the shape of scaphocerite. desirable —  $30 \geq x(\text{average}) \geq 1.5$  — it is  $20 \geq x(\text{average}) \geq 2.0$  more preferably. It is  $1 \leq x(\text{average}) < 1.5$  as it is incidentally needlelike.

[0022] In a scaphocerite-like particle, a can be regarded as the thickness of the plate-like particle which made the principal plane the field which makes b and c the side. The average of a has desirable 0.01–0.23 micrometers, and its 0.1–0.20 micrometers are more desirable. the average of c/b — desirable — 1–6 — more — desirable — 1.05–4 — further — desirable — 1.1–3 — it is 1.1–2 especially preferably.

[0023] The grain size (volume weighted average diameter) of organic-acid silver irradiates laser light at the solid-state particle distribution object distributed for example, in liquid, and is called for by asking for the autocorrelation function to time amount change of fluctuation of the scattered light. It is desirable that it is 0.05–10.0 micrometers, it is 0.1–5.0 micrometers more preferably, and average grain size is 0.1–2.0 micrometers still more preferably.

[0024] As for grain-size distribution of nonphotosensitivity organic-acid silver, it is desirable that it is mono dispersion. 100 molar fractions of the value which broke the standard deviation of the die length of a minor axis and each major axis by the minor axis and each major axis are desirable, and mono dispersion is 50% or less of case still more preferably 80% or less more preferably 100% or less. The percentage (coefficient of variation) of the value which there is a method of asking for the standard deviation of the volume weighted average diameter of organic-acid silver as an option which measures mono dispersion nature, and was broken by the volume weighted average diameter is 50% or less still more preferably 80% or less more preferably 100% or less.

[0025] The nonphotosensitivity organic-acid silver used for this invention is prepared by making the alkali-metal salt (Na salt, K salt, Li salt, etc. being mentioned) solution of an organic acid or suspension illustrated above, and water-soluble silver salt, such as a silver nitrate, react. An organic-acid alkali-metal salt is obtained by carrying out alkali treatment of the organic acid. A batch process or continuous system can perform preparation of organic-acid silver in the suitable container of arbitration. Stirring in a reaction container can be stirred by the stirring approach of arbitration with the property that a particle is required. How to add a water-soluble silver salt water solution gradually or rapidly as the method of preparation of organic-acid silver in the reaction container containing organic-acid alkali-metal salting in liquid or suspension, How to add gradually or rapidly the organic-acid alkali-metal salting in liquid or suspension beforehand prepared in the reaction container containing a water-soluble silver salt water solution, any of the approach of adding at coincidence the water-soluble silver salt water solution prepared beforehand and organic-acid alkali-metal salting in liquid, or suspension in a reaction container — although — it can use preferably.

[0026] For grain-size control of the organic-acid silver to prepare, the thing of the concentration of arbitration can be used for a water-soluble silver salt water solution and organic-acid alkali-metal salting in liquid, or suspension, and it can add it at the addition rate of arbitration. As the addition approach of a water-soluble silver salt water solution and organic-acid alkali-metal salting in liquid, or suspension, it can add with the approach of adding by addition rate regularity, the acceleration addition method by the time function of arbitration, or a moderation addition method. Moreover, to reaction mixture, you may add on an oil level and may add in liquid.

Although either a water-soluble silver salt water solution, organic-acid alkali-metal salting in liquid or suspension can be made to be able to precede in the case of the approach of adding at coincidence the water-soluble silver salt water solution prepared beforehand and organic-acid alkali-metal salting in liquid, or suspension in a reaction container and it can also add in it, it is desirable to make a water-soluble silver salt water solution precede, and to add. As whenever [ precedence ], 0 - 50 capacity % of the total addition is desirable, and especially 0 - 25 capacity % is desirable. Moreover, the approach of adding, while controlling pH or silver potential of reaction mixture under reaction can also be preferably used like the publication to JP,9-127643,A etc.

[0027] The water-soluble silver salt water solution, organic-acid alkali-metal salting in liquid, or suspension added can prepare pH with the property that organic-acid silver is required. The acid and alkali of arbitration can be added for pH preparation. Moreover, although the temperature in a reaction container can be set as arbitration since the grain size of the organic-acid silver prepared, for example is controlled by the property that a particle is required, the water-soluble silver salt water solution, organic-acid alkali-metal salting in liquid, or suspension added can also be prepared to the temperature of arbitration. In order to secure the fluidity of liquid, as for organic-acid alkali-metal salting in liquid or suspension, it is desirable at 50 degrees C or more to carry out heating incubation.

[0028] As for the nonphotosensitivity organic-acid silver used for this invention, being prepared under existence of tertiary alcohol is desirable. The 15 or less total carbon number thing of tertiary alcohol is desirable, and ten especially or less are desirable. A tert-butanol etc. is mentioned as an example of desirable tertiary alcohol. Although which timing at the time of organic-acid silver preparation is sufficient as the addition stage of tertiary alcohol, it is desirable to add at the time of preparation of an organic-acid alkali-metal salt, and to dissolve and use an organic-acid alkali-metal salt. Although the amount of the tertiary alcohol used can be used for arbitration in 0.01-10 by the weight ratio to the water as a solvent at the time of organic-acid silver preparation, the range of 0.03-1 is desirable.

[0029] In this invention desirable scaphocerite-like organic-acid silver Water-soluble silver salt and in case the water solution of a silver nitrate and the tertiary alcohol water solution of an organic-acid alkali-metal salt are made to react within a reaction container preferably (the process which adds the tertiary alcohol water solution of an organic-acid alkali-metal salt is included in the liquid in a reaction container) It is desirable to be manufactured as 20-85 degrees C, and the temperature gradient of the liquid in a reaction container and the tertiary alcohol water solution of the organic-acid alkali-metal salt to add is more preferably manufactured as 30-80 degrees C. In this case, it is desirable that the temperature of the tertiary alcohol water solution of an organic-acid alkali-metal salt is higher. 0-50 degrees C is desirable, and its 5-30 degrees C are more desirable, and when carrying out simultaneous adding of the water solution of water-soluble silver salt, and the tertiary alcohol water solution of an organic-acid alkali-metal salt, 5-15 degrees C is the most desirable [ the temperature of the water solution of the water-soluble silver salt at the time of adding in a reaction container ]. The temperature of the tertiary alcohol water solution of an organic-acid alkali-metal salt is the purpose which avoids crystallization of an organic-acid alkali-metal salt, and solidification, and 50-90 degrees C is desirable, is 60-85 degrees C more preferably, and it is 65-85 degrees C still more preferably. Moreover, it is desirable to control uniformly to above-mentioned [ reaction temperature ] within the limits.

[0030] By maintaining such a temperature gradient, while adding the tertiary alcohol water solution of an organic-acid alkali-metal salt, the rate at which it quenches the tertiary alcohol water solution of a hot organic-acid alkali-metal salt with a reaction container, and it deposits in the shape of a microcrystal, and the rate formed into organic-acid silver salt at a reaction with water-soluble silver salt are controlled preferably, and the crystalline form of organic-acid silver salt, crystal size, and a crystal size distribution can be controlled preferably. The engine performance as a heat developing image recording ingredient, especially a heat developing sensitive material can be raised more to coincidence.

[0031] Preferably, the liquid in a reaction container is a water-soluble silver salt water solution



preceded and put in, and when adding a water-soluble silver salt water solution and the tertiary alcohol water solution of an organic-acid alkali-metal salt from the start to coincidence, it is the mixed solvent of water or water, and tertiary alcohol. When preceding and putting in a water-soluble silver salt water solution, the mixed solvent of water or water, and tertiary alcohol may be beforehand put in in a reaction container.

[0032] As water-soluble silver salt, a silver nitrate is desirable, the water-soluble silver salt concentration in a water solution has desirable 0.03 - 6.5 mol/l, and it is 0.1 - 5 mol/l more preferably. As for pH of a water solution, 2-6 are desirable, and it is pH 3.5-6 more preferably. The tertiary alcohol of carbon numbers 4-6 may be contained in the water solution of water-soluble silver salt, and the content in that case is below 70 capacity % to the whole water-soluble silver salt water-solution product, and is below 50 capacity % preferably.

[0033] The alkali metal of an organic-acid alkali-metal salt is specifically Na and K. An organic-acid alkali-metal salt is prepared by adding NaOH or KOH to an organic acid. At this time, it is desirable to make the amount of alkali below into the equivalence of an organic acid, and to make an unreacted organic acid remain. The residual organic acid content in this case is 3-50-mol% to one mol of all organic acids, and is 3-30-mol% preferably. Moreover, after adding more than the amount of a request of alkali, acids, such as a nitric acid and a sulfuric acid, may be added and you may prepare by neutralizing excessive alkalinity.

[0034] As for the tertiary alcohol water solution of an organic-acid alkali-metal salt, it is desirable to use the mixed solvent of the tertiary alcohol of carbon numbers 4-6 and water as a solvent in order to acquire the homogeneity of liquid. It is [ no compatibility with water ] and is not desirable if a carbon number exceeds this. Also in the tertiary alcohol of carbon numbers 4-6, the tert-butanol which has compatibility with water most is the most desirable. Since other alcohol other than tertiary alcohol has reducibility and produces evil at the time of organic-acid silver formation, as stated previously, it is not desirable. The amount of tertiary alcohol used together by the tertiary alcohol water solution of an organic-acid alkali-metal salt is three to 70 capacity % to the volume of the moisture in this tertiary alcohol water solution, and is five to 50 capacity % preferably.

[0035] The concentration of the organic-acid alkali-metal salt in the tertiary alcohol water solution of an organic-acid alkali-metal salt is 7 - 50 % of the weight, is 7 - 45 % of the weight preferably, and is 10 - 40 % of the weight still more preferably.

[0036] In the water solution of water-soluble silver salt, the tertiary alcohol water solution of an organic-acid alkali-metal salt, or the liquid in a reaction container, the disulfide compound of a publication, a hydrogen peroxide, etc. can be added at a sulfur compound given in an inorganic peroxide given in a water-soluble radical content N heterocycle compound given in the compound of the general formula (1) of JP,62-65035,A, JP,62-150240,A, etc., JP,50-101019,A, etc., JP,51-78319,A, etc., JP,57-643,A, etc.

[0037] The organic-acid silver salt preferably used for this invention is manufactured by the approach (coincidence addition method) the stage to which the water solution of water-soluble silver salt adds previously the water solution of the approach of carrying out single addition of the tertiary alcohol water solution of an organic-acid alkali-metal salt into the water solution which recognizes whole-quantity existence, or water-soluble silver salt, and the tertiary alcohol water solution of an organic-acid alkali-metal salt in a reaction container at coincidence at a reaction container exists. In this invention, the approach of adding to the latter coincidence at the point which controls the average grain size of organic-acid silver salt, and narrows distribution is desirable. In that case, it is desirable to add more than 30 capacity % of the total addition to coincidence, and it adds 50 - 75 capacity % to coincidence more preferably. When either is preceded and it adds, make it more desirable to precede the water solution of water-soluble silver salt.

[0038] In the case of which, the temperature of the liquid in a reaction container (solvent into which it is beforehand put into the reaction container the water solution of the water-soluble silver salt added by preceding or when it precedes and does not add the water solution of water-soluble silver salt) is desirable, and 5-60-degree C 5-75 degrees C are 10-50 degrees C most preferably. Although it is desirable to be controlled by a certain fixed temperature chosen from

said temperature covering the stroke of a reaction, it is also desirable to control by the temperature pattern of some in said temperature requirement.

[0039] A meltable distributed assistant can be added to an aqueous medium at the tertiary alcohol water solution of organic-acid alkali metal, the water solution of water-soluble silver salt, or reaction mixture. Which thing may be used as long as distribution of the formed organic-acid silver salt is possible as a distributed assistant. A concrete example applies to the publication of the distributed assistant of the below-mentioned organic-acid silver salt correspondingly.

[0040] In preparation of nonphotosensitivity organic-acid silver, it is desirable to perform demineralization / dehydration process after silver salt formation. Especially a limit does not have the approach and it can use the means of common knowledge and common use. For example, the well-known filtration approaches, such as flocculation rinsing by centrifugal filtration, suction filtration, the ultrafiltration, and the condensation method, the supernatant removal by centrifugal separation sedimentation, etc. are used preferably. 1 time is sufficient as demineralization and dehydration, and it may be repeated. [ two or more ] Addition and removal of water may be performed continuously and you may carry out according to an individual. Demineralization and dehydration are performed to extent from which the conductivity of the water finally dehydrated becomes below 60microS/cm below 100microS/cm below 300microS/cm preferably. Although there is especially no limit in the minimum of the conductivity in this case, it is usually 5microS/cm extent.

[0041] In order to make good the shape of a spreading side of a heat developing image recording ingredient, especially heat developing sensitive material, it is desirable to obtain the water distribution object of organic-acid silver salt, to change this in the style of a high speed with high pressure, to re-distribute by carrying out pressure drawdown after that, and to consider as a detailed water distribution object. Although it is desirable that it is only water as for the dispersion medium in this case, the organic solvent may be included as long as it is 20 or less % of the weight. The approach of carrying out the particle decentralization of the organic-acid silver can be mechanically distributed using a well-known detailed-ized means (for example, a high speed mixer, a homogenizer, a high-speed impact mill, a Banbury mixer, a homomixer, a kneader, a ball mill, a vibration ball mill, a planet ball mill, attritor, a sand mill, a bead mill, a colloid mill, a jet mill, a roller mill, a TRON mill, a high-speed stone mill) under existence of a distributed assistant.

[0042] If photosensitive silver salt lives together at the time of distribution of nonphotosensitivity organic-acid silver, since fogging will go up and sensibility will fall remarkably, it is desirable that photosensitive silver salt is not substantially included at the time of distribution. In this invention, the amount of photosensitive silver salt in the water dispersion of nonphotosensitivity organic-acid silver is less than [ 0.1mol% ] to one mol of organic-acid silver salt, and addition of positive photosensitive silver salt is not performed. It is desirable to give the force in the range which does not produce breakage or elevated-temperature-izing of the organic-acid silver granule child who is an image formation medium in which grain size is small, and it is big in order to obtain a uniform organic-acid silver solid-state distribution object without condensation to homogeneity, by high S/N. After changing the water distribution object which consists of organic-acid silver and a dispersant water solution for that purpose in the style of a high speed, the variational method which carries out pressure drawdown is desirable.

[0043] About the distributed equipment used for enforcing the above re-variational methods, and its technique for example, "a dispersed system rheology and a decentralization technique" (Toshio in \*\*, and Hiroki Usui work --) 1991, Shinzan Book Co., Ltd., p357-403, and "the advance 24th collection of chemical engineering" (volume on corporation Society of Chemical Engineers, Japan Tokai branch --) 1990, Maki-Shoten Publishing, p184-185, JP,59-49832,A, A U.S. Pat. No. 4,533,254 specification, JP,8-137044,A, Although it is detailed in a 8-238848 official report, a 2-261525 official report, a 1-94933 official report, etc., the re-variational method in this invention After pressurizing the water dispersion which contains organic-acid silver salt at least with high pressure pumping etc. and feeding in piping, it is the approach of performing detailed distribution, by passing the thin slit prepared in piping and making dispersion liquid produce a rapid pressure drop next.

[0044] The impulse force produced when liquid---liquid-colliding or wall surface colliding in "shearing force" and the narrow space of the formation of (b) high pressure which are produced about a high-pressure homogenizer in case the (a) dispersoid generally passes interval spare time (75 micrometers - about 350 micrometers) at high pressure and a high speed strengthens the cavitation force by subsequent pressure drawdown further, without making it change, and it is thought that it is uniform and efficient distribution is performed. Although a gaulin homogenizer is mentioned in ancient times as this kind of distributed equipment, with this equipment, the dispersion liquid-ed sent with high pressure are changed in the style of a high speed in the narrow gap on a cylinder side, it collides with a surrounding wall surface with that vigor, and emulsification and distribution are performed by that impulse force. As the above-mentioned liquid-liquid collision, Y mold chamber of a Micro fluidizer, the globular form chamber using the check valve of a globular form mold like the publication to JP,8-103642,A, etc. are mentioned, and Z mold chamber of a Micro fluidizer etc. is mentioned as a liquid-wall surface collision. Generally, working pressure is 100-600kg/cm<sup>2</sup>, the rate of flow is the range of several m - 30m/second, in order to gather distributed effectiveness, the high-speed style section is made into the shape of a serrated knife, and what devised increasing the count of a collision etc. is devised. A gaulin homogenizer, the Micro fluidizer by the micro sieve DEKKUSU International corporation company, the Micro fluidizer made from \*\*\*\*\* Industry, the nano mizer made from special opportunity-ized Industry, etc. are mentioned as an example of representation of such equipment. It is indicated by JP,8-238848,A, the 8-103642 official report, and the U.S. Pat. No. 4,533,254 specification.

[0045] Although the differential pressure at the time of the rate of flow and pressure drawdown and accommodation of the count of processing can distribute to a desired grain size, from the point of a photograph property and grain size, nonphotosensitivity organic-acid silver has the desirable range whose differential pressure at the time of 200-600m/[ a second and ] and pressure drawdown the rate of flow is 900-3000kg/cm<sup>2</sup>, and is the 300-600m [/second ] rate of flow and the range of 1500-3000kg/cm<sup>2</sup> of differential pressure at the time of pressure drawdown more preferably. The count of distributed processing can be chosen if needed. Usually, although 1 - 10 times of range is chosen, about 1 - 3 times is chosen in the viewpoint of productivity. At an elevated temperature which exceeds 90 degrees C preferably in the viewpoint of dispersibility and photograph nature, making such a water dispersion into an elevated temperature under high pressure has the inclination for fogging to become high while grain size becomes easy to become large. Therefore, it is desirable still more desirable that the temperature of such moisture powder is maintained at the process before changing the aforementioned high pressure and in the style of a high speed, the process after carrying out pressure drawdown, or both [ these ] processes according to the cooling process by the range of 5 degrees C - 90 degrees C including a cooling system, and it is desirable the range of 5 degrees C - 80 degrees C and to be especially maintained at the range of 5 degrees C - 65 degrees C. Especially, at the time of the distribution in the high pressure of the range of 1500-3000kg/cm<sup>2</sup>, it is effective to install the aforementioned cooling process. A cooling system can choose suitably what used the static mixer for double tubing or three detonators, a multitubuler heat exchanger, a coil heat exchanger, etc. according to the amount of necessary heat exchange. Moreover, what is necessary is just to choose suitable things, such as a size of tubing, thickness, and the quality of the material, in consideration of working pressure, in order to gather the effectiveness of heat exchange. Refrigerants, such as -30-degree C ethylene glycol/water, can be used for the refrigerant used for a condensator from the amount of heat exchange the 5-10-degree C cold water processed with the 20-degree C well water or the refrigerator, and if needed.

[0046] In case solid-state atomization of the nonphotosensitivity organic-acid silver is carried out using a dispersant For example, the copolymer of polyacrylic acid and an acrylic acid, a maleic-acid copolymer, A maleic-acid monoester copolymer, an acryloyl methyl propane sulfonic-acid copolymer, Semisynthesis anion polymers, such as which synthetic anion polymer, carboxymethyl starch, and a carboxymethyl cellulose, Anionic polymers, such as an alginic acid and a pectic acid, JP,52-92716,A, An anionic surfactant given in the international public

presentation WO 88/No. 04794 official report etc., A compound given in a Japanese-Patent-Application-No. No. 350753 [ seven to ] official report, or anionic [ well-known ], Nonionicity, a cationic surface active agent, and other polyvinyl alcohol, The high molecular compound which exists in natures, such as well-known polymers, such as a polyvinyl pyrrolidone, a carboxymethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, and hydroxypropyl methylcellulose, or gelatin, can be chosen suitably, and can be used.

[0047] Although it is the general approach which it mixes with the powder of organic-acid silver, or the organic-acid silver salt of a wet cake condition before distribution, and is sent into a disperser as a slurry, a distributed assistant performs heat treatment and processing by the solvent, where organic-acid silver salt is mixed beforehand, and is good also as the end of organic-acid silver dust, or a wet cake. pH control may be carried out with pH modifier suitable before and after distribution or during distribution. It rough-distributes in a solvent by carrying out pH control, and pH may be changed and may be made to atomize under existence of a distributed assistant after that also besides distributing mechanically. At this time, an organic-acid solvent may be used as a solvent used for rough distribution, and an organic solvent is usually removed after atomization termination.

[0048] The prepared distributed object can be saved, agitating in order to suppress sedimentation of the particle at the time of preservation, or can also be saved with hydrophilic colloid in the viscous high condition (for example, condition made into the shape of jelly using gelatin). Moreover, antiseptics can also be added in order to prevent propagation of the saprophytic bacteria at the time of preservation etc. After aqueous being under intermediation and distributing, as for the organic-acid silver prepared with the method of preparation of organic-acid silver, it is desirable to mix with a photosensitive silver salt water solution, and to be supplied as photosensitive image formation medium coating liquid.

[0049] In advance of distributed actuation, rough distribution (preliminary distribution) of the raw material liquid is carried out. A distributed means (for example, a high speed mixer, a homogenizer, a high-speed impact mill, a Banbury mixer, a homomixer, a kneader, a ball mill, a vibration ball mill, a planet ball mill, attritor, a sand mill, a bead mill, a colloid mill, a jet mill, a roller mill, a TRON mill, a high-speed stone mill) well-known as a means to rough-distribute can be used. It rough-distributes in a solvent by carrying out pH control, and pH may be changed and may be made to atomize under existence of a distributed assistant after that also besides distributing mechanically. At this time, an organic solvent may be used as a solvent used for rough distribution, and an organic solvent is usually removed after atomization termination.

[0050] In this invention, when using photosensitive silver salt, it is mixed after detailed distribution of the organic-acid silver is carried out, and a photosensitive silver salt water solution manufactures photosensitive image formation medium coating liquid. If a heat developing image recording ingredient is produced using such coating liquid, Hayes will be low and the heat developing image recording ingredient of high sensitivity will be obtained by low fogging. On the other hand, if it changes high pressure and in the style of a high speed, and photosensitive silver salt is made to live together when distributing, fogging will go up and sensibility will fall remarkably. Moreover, if not water but an organic solvent is used as a dispersion medium, Hayes will become high, fogging will go up and it will become easy for sensibility to fall. On the other hand, it changes to the approach of mixing a photosensitive silver salt water solution, and if the conversion method for changing some organic-acid silver in dispersion liquid into photosensitive silver salt is used, sensibility will fall.

[0051] In the above, the water dispersion distributed by changing into high pressure and improvement in the speed is less than [ 0.1 mol % ] to the organic-acid silver of nonphotosensitivity [ content / the ] excluding photosensitive silver salt substantially, and addition of positive photosensitive silver salt is not performed.

[0052] The organic-acid silver solid-state particle distribution object preferably used in this invention consists of organic-acid silver and water at least. Although especially the rate of organic-acid silver and water is not limited, as for the rate of occupying to the whole organic-acid silver, it is desirable that it is 5 - 50 % of the weight, and 10 - 30% of the weight of its range is especially desirable. Although it is desirable to use the above-mentioned distributed assistant,

it is desirable to carry out critical mass use of the grain size in the range suitable for making it min, and 3 - 15% of the weight of the range is especially desirable one to 30% of the weight to organic-acid silver.

[0053] although it is possible to mix an organic-acid silver water dispersion and a photosensitive silver salt water dispersion in this invention, and to manufacture sensitive material -- the mixing ratio of organic-acid silver and photosensitive silver salt -- the rate of photosensitive silver salt of as opposed to [ although a rate can be chosen according to the purpose ] organic-acid silver -- the 1-30-mol range of % -- desirable -- further 3-20-mol % -- the 5-15-mol range of % is especially desirable. Mixing two or more sorts of organic-acid silver water dispersions and two or more sorts of photosensitive silver salt water dispersions, in case it mixes is an approach used preferably because of accommodation of a photograph property.

[0054] The heat developing image recording ingredient of this invention contains the reducing agent of organic-acid silver in an organic-acid silver larer. the matter of arbitration with which the reducing agent for organic-acid silver returns complex ion to metal silver -- it is an organic substance preferably. The example of a reducing agent is indicated by the 12th 7th page - of 34th line page [ 18th ] line of the paragraph numbers 0043-0045 of JP,11-65021,A, and the Europe patent public presentation EP 0803764A No. 1 official report. It especially sets to this invention and is bisphenols reducing-agent, 1 [ for example, ], and 1-screw (2-hydroxy - 3, 5-dimethylphenyl). - A 3, 5, and 5-trimethyl hexane is desirable. one mol of silver of the field which it is desirable that it is 0.01 - 5.0 g/m<sup>2</sup> as for the addition of a reducing agent, and it is more desirable that it is 0.1 - 3.0 g/m<sup>2</sup>, and has an organic-acid silver larer -- receiving -- 5 - 50% mol -- being contained -- desirable -- 10-40-mol % -- being contained is still more desirable.

[0055] Coating liquid may be made to contain a solution gestalt, an emulsification distribution gestalt, a solid-state particle distribution object gestalt, etc. by what kind of approach, and a reducing agent may make a heat developing image recording ingredient contain them. It dissolves using auxiliary solvents, such as oil, such as dibutyl phthalate, tricresyl phosphate, glyceryl triacetate, or diethyl phthalate, ethyl acetate, and a cyclohexanone, as an emulsification variational method known well, and the approach of producing an emulsification distribution object mechanically is mentioned. Moreover, as a solid-state particle variational method, a ball mill, a colloid mill, a vibration ball mill, a sand mill, a jet mill, a roller mill, or a supersonic wave distributes the powder of a reducing agent in suitable solvents, such as water, and the approach of creating a solid-state distribution object is mentioned. In addition, protective colloid (for example, polyvinyl alcohol) and a surfactant (for example, anionic surfactants, such as triisopropyl naphthalene sulfonic-acid sodium (it is the permutation location of three isopropyl groups although it differs mixture)) may be used in that case. A water distribution object can be made to contain antiseptics (for example, BENZO iso thiazolinone sodium salt).

[0056] As a binder used for the organic-acid silver larer of the heat developing image recording ingredient of this invention, especially the polymer that can be distributed to a drainage system solvent is desirable. Although there are some which the polymer molecule which had a hydrophilic part as an example of a distributed condition in the latex which the particle of a solid-state polymer is distributing, the thing which carried out emulsification distribution, the thing which carried out micell distribution, the polymer molecule, especially the molecule is distributing in the state of a molecule and all are desirable, especially polymeric latex is desirable.

[0057] As a desirable example of the binder used for this invention, hydrophobic polymers, such as acrylic resin, polyester resin, rubber system resin (for example, SBR resin), polyurethane resin, vinyl chloride resin, vinyl acetate resin, vinylidene chloride resin, and polyolefin resin, are mentioned. As a polymer, the polymer over which the bridge was constructed again is sufficient also as the polymer which branched [ the polymer of a straight chain, or ], and the so-called homopolymer in which the single monomer carried out the polymerization is sufficient, and the copolymer which carried out the polymerization is sufficient as two or more kinds of monomers. In the case of a copolymer, a random copolymer or a block copolymer is sufficient. In number average molecular weight, the molecular weight of a polymer is 5000-1 million, and is 10000-200000 preferably. That which that whose molecular weight is too small has the inadequate

dynamics reinforcement of an organic-acid silver larer, and is too large does not have bad desirable membrane formation nature.

[0058] The following can be mentioned as an example of desirable polymeric latex. Below, it expresses using a raw material monomer, and the numeric value in a parenthesis is weight %, molecular weight is number average molecular weight, and it is \*\*. \*\*.

The latex of P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)- (molecular weight 37000)

P-2;-MMA -- the latex (molecular weight 40000) of (70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-

The latex of P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)- (molecular weight 45000)

The latex of P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)- (molecular weight 60000)

The latex of P-5;-St(70)-Bu(27)-IA(3)- (molecular weight 120000)

The latex of P-6;-St(75)-Bu(24)-AA(1)- (molecular weight 108000)

P-7; -- the latex (molecular weight 150000) of -St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-

P-8;- the latex (molecular weight 280000) of St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-

P-9;-VC(50)- the latex (molecular weight 80000) of MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-

P-10; -- the latex (molecular weight 67000) of -VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-

The latex of P-11;-Et(90)-MAA(10)- (molecular weight 12000)

The latex of P-12;-St(70)-2EHA(27)-AA(3) (molecular weight 130000)

The latex of P-13;-MMA(63)-EA(35)-AA(2) (molecular weight 33000)

[0059] The cable address of the above-mentioned structure expresses the following monomers.

MMA; methyl methacrylate, EA ; Ethyl acrylate, a MAA; methacrylic acid, 2EHA; 2-ethylhexyl acrylate, St; styrene, Bu; butadiene, AA; acrylic acid, a DVB; divinylbenzene, VC; vinyl chloride, AN; acrylonitrile, a VDC; vinylidene chloride, Et; ethylene, IA; itaconic acid.

[0060] Marketing is also carried out and the polymeric latex indicated above can use the following polymers. As an example of acrylic resin, 46583 A cevian A-4635, 4601 (above Daicel Chemical Industries, Ltd. make), Nipol As an example of polyester resin, Lx 811, 814, 821, 820, and 857 (above Nippon Zeon Co., Ltd. make) etc. FINETEX ES 650, 611, 675, and 850 (above product made from Dainippon Ink Chemistry), As an example of polyurethane resin, WD-size, WMS (above made in Eastman Chemical), etc. HYDRAN As an example of rubber system resin, AP 10, 20, 30, and 40 (above product made from Dainippon Ink Chemistry) etc. LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, and 7132C (above product made from Dainippon Ink Chemistry), Nipol As an example of vinyl chloride resin, Lx 416, 410, 438C, and 2507 (above Nippon Zeon Co., Ltd. make) etc. As an example of vinylidene chloride resin, G351, G576 (above Nippon Zeon Co., Ltd. make), etc. L502, L513 (above Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make), etc. can mention CHEMIPPEARL S120 and SA100 (above product made from Mitsui Petrochemistry) etc. as an example of olefine resin.

[0061] These polymeric latex may be used independently and may be blended two or more sorts if needed. Especially as polymeric latex used for this invention as a binder, the latex of a styrene-butadiene copolymer is desirable. As for the weight ratio of the monomeric unit of styrene and the monomeric unit of a butadiene in a styrene-butadiene copolymer, it is desirable that it is 40:60-95:5. Moreover, as for the rate of occupying to the copolymer of the monomeric unit of styrene, and the monomeric unit of a butadiene, it is desirable that it is 60 - 99 % of the weight. The range of desirable molecular weight is the same as that of the above. As a latex of a desirable styrene-butadiene copolymer, it is LACSTAR-3307B, 7132C, and Nipol which are above P-3 to P-8, and a commercial item. Lx416 grade is mentioned.

[0062] As for the amount of the binder of an organic-acid silver larer, it is desirable that it is 0.2 - 30 g/m<sup>2</sup>, and it is 1 - 15 g/m<sup>2</sup> more preferably. As for the weight ratio of the binder / organic-acid silver of an organic-acid silver larer, it is desirable that it is 1 / 10 - 10/1, and it is 1 / 5 - 4/1 more preferably. An organic-acid silver larer is a photosensitive layer which usually contains the photosensitive silver halide which is photosensitive silver salt, and as for the weight ratio of a binder/silver halide in this case, it is desirable that it is 400-5, and it is 200-10 more preferably.

[0063] In the heat developing image recording ingredient of this invention, when it applies, and an organic-acid silver content layer dries and is formed using the coating liquid whose 30% of the weight or more of a solvent is water, soluble or distribution to a drainage system solvent

(aqueous intermediation) is still more possible for the binder of an organic-acid silver content layer, and when equilibrium moisture content with a 25-degree-C relative humidity of 60% consists of a latex of 2 or less % of the weight of a polymer especially, it improves. The most desirable gestalt is prepared so that ionic conductivity may become 2.5 or less mS/cm, and the approach of carrying out purification processing, using the isolation film after polymer composition as such the method of preparation is mentioned.

[0064] Said polymer here mixes the organic solvent of 70 or less % of the weight of a water miscibility with the drainage system solvent in which soluble or distribution is possible in water or water. As an organic solvent of a water miscibility, cellosolve systems, such as alcoholic systems, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, and propyl alcohol, methyl cellosolve, ethylcellosolve, and butyl cellosolve, ethyl acetate, a dimethyl HORUMI amide, etc. can be mentioned, for example. In addition, a polymer does not dissolve thermodynamically but, also in the case of the so-called system which exists in the state of distribution, the word drainage system "solvent" is used here.

[0065] Moreover, "the equilibrium moisture content in 60% of 25-degree-C relative humidity", it can express as follows using the weight W1 of the polymer in moisture-controlled equilibrium, and the weight W0 of the polymer which is in an absolute dry condition at 25 degrees C under the ambient atmosphere of 60% of 25-degree-C relative humidity.

Equilibrium-moisture-content =  $[(W1-W0)/W0] \times 100$  in 60% of 25-degree-C relative humidity (% of the weight)

About a definition and measuring method of water content, it can refer to the macromolecule engineering lecture 14 and the polymeric-materials examining method (edited by Society of Polymer Science, Japan, Chijin Shokan), for example. Although it is desirable that it is 2 or less % of the weight as for the equilibrium moisture content in 60% of 25-degree-C relative humidity of the binder polymer used for this invention, it is 0.02 - 1 % of the weight still more preferably 0.01 to 1.5% of the weight more preferably.

[0066] As for an organic-acid silver larer, in this invention, it is desirable to dry after applying the coating liquid using the drainage system solvent (for it to express a solvent in accordance with a solvent and a dispersion medium since it is easy here) included 30% of the weight or more, and to prepare water. The water content of the drainage system solvent of coating liquid has 50 desirable % of the weight or more, and it is 70 % of the weight or more more preferably. As components other than the water of a drainage system solvent, water miscibility organic solvents of arbitration, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, methyl cellosolve, ethylcellosolve, dimethylformamide, and ethyl acetate, can be used. As an example of a desirable solvent presentation, water / methyl alcohol = 90/10 besides water, water / methyl alcohol = 70/30, water / methyl alcohol / dimethylformamide = 80/15/5, water / methyl alcohol / ethylcellosolve = 85/10/5, water / methyl alcohol / isopropyl alcohol = 85/10/5, etc. are mentioned (a numeric value expresses weight %).

[0067] As for the heat developing image recording ingredient of this invention, it is desirable to contain photosensitive halogenation. As a halogen presentation, especially a limit does not have the photosensitive silver halide used for this invention, and a silver chloride, silver chlorobromide, a silver bromide, iodine silver bromide, and YOU silver chlorobromide can be used for it. Distribution of the halogen presentation in a particle may be uniform, and that from which the halogen presentation changed in the shape of a step may be used for it, or what changed continuously may be used for it. Moreover, the silver halide particle which has a core/shell structure can be used preferably. Preferably as structure, that of a potato is 2-5-fold structure, and can use the core / shell particle of 2-4-fold structure more preferably. Moreover, front face of a silver chloride or a silver chlorobromide particle The technique to which localization of the silver bromide is carried out can also be used preferably.

[0068] Although the approach which the formation approach of a photosensitive silver halide is well learned for this industry, for example, is indicated by No. 17029 and U.S. Pat. No. 3,700,458 specification in research disclosure June, 1978 can be used, by specifically adding a silver supply compound and a halogen supply compound in gelatin or other polymer solutions, a photosensitive silver halide is prepared and the approach of mixing with organic-acid silver after that is used.

[0069] 0.20 micrometers or less of 0.01–0.15 micrometers of grain size of a photosensitive silver halide are specifically [ it is desirable that it is small for the purpose which suppresses the nebula after image formation low, and ] 0.02–0.12 micrometers still more preferably more preferably. A grain size here means the diameter when considering a ball equivalent to the volume of a silver halide particle in the case of a spherical particle, a cylindrical particle, etc., when a silver halide particle is the so-called normal \*\* of a cube or octahedron, and when [ other ] it is not normal \*\*, and when a silver halide particle is a plate-like particle, it means the diameter when converting into the circle image of the projected area on the front face of main, and this area.

[0070] Although a cube, octahedron, plate-like particle, spherical particle, cylindrical particle, and potato-like particle etc. can be mentioned as a configuration of a silver halide particle, especially in this invention, a cube-like particle is desirable. The particle to which the corner of a silver halide particle was round can also be used preferably. Although there is especially no limit about the indices of crystal plane (Miller indices) of the outside surface of a photosensitive silver halide particle, it is desirable that the rate that the {100} sides where spectral sensitization effectiveness when spectral sensitization coloring matter adsorbs is high occupy is high. As the rate, 50% or more is desirable, 65% or more is more desirable, and 80% or more is still more desirable. The ratio of a Miller-indices {100} side is T.Tani;J.Imaging using the adsorption dependency of the {111} sides and {100} sides in adsorption of sensitizing dye. Sci. and 29,165 (1985) can be asked by the approach of a publication.

[0071] As for a photosensitive silver halide particle, it is desirable to contain the periodic table's (even the 1–18th groups are shown) metal or metal complex of the 8th group – the 10th group. As the metal of the 8th group of a periodic table – the 10th group, or a central metal of a metal complex, they are a rhodium, a rhenium, a ruthenium, an osmium, and iridium preferably. The number of these metal complexes one, and they may use together two or more sorts of complexes of a metal of the same kind and a dissimilar metal. The range of desirable content is 1xten – nine mols – 1xten – three mols to one mol of silver. These metal complexes are indicated by the paragraph numbers 0018–0024 of JP,11-65021,A.

[0072] In this invention, it is desirable to make an iridium compound contain in a silver halide particle also in it. As an iridium compound, hexa chloro iridium, hexa ammine iridium, trio KIZARATO iridium, hexa cyano iridium, PENTA chloro nitrosyl iridium, etc. are mentioned, for example. Although dissolved and used for water or a suitable solvent, the approach of adding the approach (for example, a hydrochloric acid, bromate, fluoric acid, etc.) generally performed often, i.e., hydrogen halide water solutions, and alkali halides (for example, KCl, NaCl, KBr, NaBr, etc.) can be used for these iridium compounds in order to stabilize the solution of an iridium compound. Instead of using water-soluble iridium, it is possible to add another silver halide particle which has doped iridium beforehand, and to also make it dissolve at the time of silver halide preparation. The addition of these iridium compounds has the desirable range of 1xten – eight mols – 1xten – three mols per one mol of silver halides, and its range which is 1xten – seven mols – 5xten – four mols is more desirable.

[0073] The metal atom (for example,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) which can furthermore be contained to a silver halide particle, the desalting method, and the chemical sensitization method are indicated by the paragraph numbers 0046–0050 of JP,11-84574,A, and the paragraph numbers 0025–0031 of JP,11-65021,A.

[0074] the photosensitive silver halide emulsion used for the heat developing image recording ingredient of this invention -- a kind -- good -- it may carry out and two or more (for example, that from which average grain size differs, the thing from which a halogen presentation differs, the thing from which crystal habit differs, the thing from which the conditions of chemical sensitization differ) sorts may be used together. Gradation can be adjusted by using two or more sorts of photosensitive silver halides with which sensibility differs. As a technique about these, JP,57-119341,A, a 53-106125 official report, a 47-3929 official report, a 48-55730 official report, a 46-5187 official report, a 50-73627 official report, a 57-150841 official report, etc. are mentioned. It is desirable to give the difference of 0.2 or more logEs with each emulsion as a sensibility difference.



[0075] The spreading silver content per two shows 1m of heat developing image recording ingredients, it is desirable that it is 0.03 - 0.6 g/m<sup>2</sup>, it is 0.05 - 0.4 g/m<sup>2</sup> more preferably, and the addition of a photosensitive silver halide is 0.1 - 0.4 g/m<sup>2</sup> still more preferably. Moreover, to one mol of organic-acid silver, 0.01-0.5 mols of photosensitive silver halides are desirable, and it is 0.02-0.3 mols more preferably, and is 0.03-0.25 mols still more preferably.

[0076] About the mixed approach of the photosensitive silver halide prepared separately and organic-acid silver, and mixed conditions The silver halide particle and organic-acid silver which carried out preparation termination, respectively A high-speed agitator and a ball mill, the approach of mixing with a sand mill, a colloid mill, a vibration mill, a homogenizer, etc. -- or, although there is a method of mixing the photosensitive silver halide which carried out preparation termination to the timing of either of preparation of organic-acid silver, and preparing organic-acid silver etc. In the limitation which fully appears, especially a limit does not have the effectiveness of this invention.

[0077] Although the desirable addition stage to the inside of the image formation layer coating liquid of the silver halide of this invention is 10 seconds before 60 quotas preferably just before from 180 quotas to apply, about a mixed approach and mixed conditions, especially a limit does not have the effectiveness of this invention in the limitation which fully appears. There is the approach of using the static mixer indicated by the approach in the tank it was made to serve as time amount of a request of the mean flow-time calculated as a concrete mixed approach from the addition flow rate and the amount of liquid sending to a coating machine to mix, Chapter 8 of N.Harnby, M.F.Edwards, A.W.Nienow work, and a Koji Takahashi translation "a liquid blending technique" (\*\*\*\*\*), 1989), etc.

[0078] To the organic-acid silver larer of the heat developing image recording ingredient of this invention, hydrophilic polymers, such as gelatin, polyvinyl alcohol, methyl cellulose, and hydroxypropylcellulose, may be added if needed. 30 or less % of the weight of all the binders of an organic-acid silver larer of the addition of these hydrophilic polymers are desirable, and it is 20 or less % of the weight more preferably.

[0079] In the image formation layer of this invention, the surfactant for the cross linking agent for bridge formation and spreading nature amelioration etc. may be added. About the surfactant applicable to this invention, the paragraph number 0132 of JP,11-65021,A and the solvent are indicated by the paragraph number 0133 of this official report.

[0080] A hardening agent may be used for each class, such as an organic-acid silver larer of this invention, a protective layer, and a back layer. as the example of a hardening agent -- T.H.James work "THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION" (it \*\* Macmillan Publishing Co. and Inc. --) There is [ 77-87 pages / of 1977 annual publications ] an all directions method of a publication. The polyvalent metal ion of publications, such as a page 78 of the said document, Vinyl sulfone system compounds, such as epoxy compounds, such as the poly isocyanates, such as a U.S. Pat. No. 4,281,060 specification and JP,6-208193,A, and a U.S. Pat. No. 4,791,042 specification, and JP,62-89048,A, are used preferably.

[0081] A hardening agent is added as a solution, and although the addition stage to the inside of the outermost protective layer coating liquid of this solution is 10 seconds before 60 quotas preferably just before from 180 quotas to apply, about a mixed approach and mixed conditions, especially a limit does not have the effectiveness of this invention in the limitation which fully appears. There is the approach of using the static mixer indicated by Chapter 8 of the approach in the tank it was made to serve as time amount of a request of the mean flow-time calculated as a concrete mixed approach from the addition flow rate and the amount of liquid sending to a coating machine to mix, N.Harnby, M.F.Edwards, A.W.Nienow work, and a Koji Takahashi translation "a liquid blending technique" (\*\*\*\*\*), 1989) etc.

[0082] As sensitizing dye applicable to this invention, when it sticks to a silver halide particle, the spectral sensitization of the silver halide particle can be carried out in a desired wavelength field, and the sensitizing dye which has the spectral sensitivity suitable for the spectral characteristic of the exposure light source can be chosen advantageously. Sensitizing dye and an addition method are indicated by the 35th public presentation [ which are expressed with the paragraph numbers 0103-0109 of JP,11-65021,A, and a JP,10-186572,A general formula (II) /

the compound and the Europe patent public presentation 0803764A No. 1 ] line [ 19th page - of 38th line page / 20th ]. The stage to add sensitizing dye in a silver halide emulsion in this invention has a desirable stage to spreading after a demineralization process, and it is a stage from after demineralization to before initiation of chemical ripening more preferably.

[0083] The fogging inhibitor, stabilizer, and stabilizer precursor which can be used for this invention are the paragraph number 0070 of JP,10-62899,A, and \*\* of the Europe patent public presentation EP 0803764A No. 1 official report. The thing of a patent of a publication is mentioned [ of the 7th 20 pages - of 57th line page / 21st / line ]. Moreover, the fogging inhibitor preferably used for this invention is an organic halogenide, and what is indicated by the patent of a publication is mentioned to the paragraph numbers 0111-0112 of JP,11-65021,A about these. The organic Pori halogenated compounds (specifically a tribromomethyl naphthyl sulfone, tribromomethyl phenylsulfone, a tribromomethyl (4-(2, 4, 6-trimethyl phenyl sulfonyl) phenyl) sulfone, etc.) expressed especially with the general formula (II) of JP,10-339934,A are desirable.

[0084] It is desirable for the approach of a publication to be mentioned to the content approach of said reducing agent as an approach of making a heat developing image recording ingredient containing a fogging inhibitor, and to add by the solid-state particle distribution object also about the organic Pori halogenated compound. As other fogging inhibitors, the benzoic acids of the mercury(II) salt of the paragraph number 0113 of JP,11-65021,A and the paragraph number 0114 of this official report are mentioned.

[0085] The heat developing image recording ingredient of this invention may contain an azo RIUMU salt for the purpose of fogging prevention. The compound expressed with the general formula (XI) of a publication of JP,59-193447,A as an azo RIUMU salt, a compound given in JP,55-12581,B, and the compound expressed with the general formula (II) of a publication by JP,60-153039,A are mentioned. Although an azo RIUMU salt may be added to what kind of part of a record ingredient, it is desirable to add in the layer of the field which has an organic-acid silver larer as an addition layer, and adding to an organic-acid silver larer is still more desirable. Although what kind of process at the time of organic-acid silver preparation to the time of coating liquid preparation is sufficient when you may carry out at what kind of process of coating liquid preparation as an addition stage of an azo RIUMU salt and it adds to an organic-acid silver larer, just before [ after organic-acid silver preparation to ] spreading is desirable. As an addition method of an azo RIUMU salt, you may carry out by what kind of approaches, such as powder, a solution, and a particle distribution object. Moreover, you may add as a solution mixed with other additives, such as sensitizing dye, a reducing agent, and a color tone agent. Although what kind of amount is sufficient as an addition of an azo RIUMU salt in this invention,  $1 \times 10^{-6}$ - $2$  mols per one mol of silver are desirable, and  $1 \times 10^{-3}$ - $0.5$  mols are still more desirable.

[0086] It sets to this invention, and in order to raise the shelf life before and behind development, a mercapto compound, a disulfide compound, and a thione compound can be made to contain, in order to control or promote development, to control development and to raise spectral sensitization effectiveness. The example is indicated by the 36-56th page [ 20th ] line of the compound expressed with the paragraph numbers 0067-0069 of JP,10-62899,A, and the general formula (I) of JP,10-186572,A, and a Europe patent public presentation EP0803764A No. 1 official report. A mercapto permutation complex aromatic compound is desirable especially.

[0087] In this invention, addition of a color tone agent is desirable. About a color tone agent It is indicated by the 23-48th page [ 21st ] line of the paragraph numbers 0054-0055 of JP,10-62899,A, and the Europe patent public presentation EP 0803764A No. 1 official report. Especially Phthalazinone, a phthalazinone derivative, a metal salt, or 4-(1-naphthyl) phthalazinone, Derivatives, such as 6-chloro phthalazinone, 5, and 7-dimethoxy phthalazinone and 2, 3-dihydro-1, and 4-phthalazine dione; Phthalazinone and a phthalic-acid derivative (combination [ for example, ] with phthalic-acid, 4-methyl phthalic-acid, 4-nitro phthalic-acid, tetra-chloro phthalic anhydride, etc.); phthalazines (phthalazine —) A phthalazine derivative, a metal salt, or 4-(1-naphthyl) phthalazine, 6-isopropyl phthalazine, 6-tert-butyl hula TAJIN, 6-chloro phthalazine, Derivatives, such as 5 and 7-dimethoxy phthalazine and 2, and 3-dihydrophthalazine; Phthalazines, a phthalic-acid derivative (For example, combination with a phthalic acid, 4-methyl

phthalic acid, 4-nitro phthalic acid, tetra-chloro phthalic anhydride, etc.) is desirable, and the combination of phthalazines and a phthalic-acid derivative is especially desirable. The outermost protective layer by the side of an organic-acid silver larer, the layer under it, an organic-acid silver larer, etc. can be made to contain a color tone agent.

[0088] About the superhard tone-ized agent for the paragraph number 0117 of JP,11-65021,A, and superhard tone image formation, this official report paragraph number 0118, the compound (concrete compound: \*\* 21 —izing 24) of general formula (III)– (V) given in a Japanese-Patent-Application-No. No. 91652 [ 11 to ] official report, and the high contrast-ized accelerator are indicated [ lubricant / which can be used for the organic-acid silver larer of this invention / the plasticizer and lubricant ] by the paragraph number 0102 of JP,11-65021,A.

[0089] In this invention, various colors and a pigment can be used for an organic-acid silver larer from a viewpoint of color tone amelioration, the interference fringe generating prevention at the time of laser exposure, and irradiation prevention. These are indicated by the international public presentation WO 98/No. 36322 official report at the detail. As a desirable color and a pigment, anthraquinone dye, an azomethine color, India aniline dye, azo dye, the indanthrone pigment (C.I.Pigment Blue60 etc.) of an anthraquinone system, a phthalocyanine pigment (C. the copper phthalocyanine of I.Pigment Blue15 grade, non-metal phthalocyanine of C.I.Pigment Blue16 grade, etc.), the thoria reel carbonyl pigment of a blue-and-white porcelain lake pigment system, indigo, and inorganic pigments (ultramarine blue, cobalt blue, etc.) are mentioned. As an addition method of these colors and pigments, what kind of approach is sufficient as the condition that mordanting was carried out to the solution, the emulsification object, the solid-state particle distribution object, and the macromolecule mordant etc. Although the amount of these compounds used is decided with the target absorbed amount, it is desirable to use in 1micro per two g-1g 1m of record ingredients generally.

[0090] In this invention, an anti halation layer can be prepared in a side far from the light source to an organic-acid silver larer. The anti halation layer is indicated by the JP,11-65021,A paragraph numbers 0123-0124. In this invention, a decolorization color and a base precursor can be added in the nonphotosensitivity layer of a heat developing image recording ingredient, and a nonphotosensitivity layer can be operated as a filter layer or an anti halation layer. Generally in addition to a photosensitive layer, heat developing sensitive material has a nonphotosensitivity layer. A nonphotosensitivity layer can be classified into the outermost protective layer prepared on (1) photosensitivity layer (side further than a base material) from the arrangement, the interlayer prepared between the photosensitive layers of (2) plurality, and between a photosensitive layer and the outermost protective layer, the under coat prepared between (3) photosensitivity layers and a base material, and the back layer prepared in the opposite side of (4) photosensitivity layers. A filter layer is prepared in sensitive material as a layer of (1) or (2). An anti halation layer is prepared in sensitive material as a layer of (3) or (4).

[0091] When using a decolorization color and a base precursor, adding in the same nonphotosensitivity layer is desirable. However, you may add separately in two adjoining nonphotosensitivity layers. Moreover, a barrier layer may be prepared between two nonphotosensitivity layers. As an approach of adding a decolorization color in a nonphotosensitivity layer, the approach of adding a solution, an emulsification object, a solid-state particle distribution object, or a polymer sinking-in object to the coating liquid of a nonphotosensitivity layer is employable. Moreover, a color may be added in a nonphotosensitivity layer using a polymer mordant. These addition approaches are the same as the approach of adding a color into the usual heat developing image recording ingredient. About the latex used for a polymer sinking-in object, U.S. Pat. No. 4,199,363, the West German patent public presentation No. 25141274 official report, this No. 2541230 official report, the Europe patent public presentation EP No. 029104 official report, and JP,53-41091,B have a publication. Moreover, about the emulsification approach which adds a color in the solution which dissolved the polymer, the international public presentation WO 88/No. 00723 official report has a publication.

[0092] The application of a color determines the addition of a decolorization color. Generally, the optical density (absorbance) when measuring on the target wavelength uses it in the amount exceeding 0.1. As for optical density, it is desirable that it is 0.2-2. Generally the amount of the

color used for obtaining such optical density is about two 0.001 – 1 g/m, and is about two 0.01 – 0.2 g/m especially preferably. In addition, if a color is decolorized in this way, optical density can be reduced or less to 0.1. Two or more kinds of decolorization colors may be used together in a heat decolorization mold record ingredient or heat developing sensitive material. Similarly, two or more kinds of base precursors may be used together.

[0093] Into the heat developing image recording ingredient of this invention, an antioxidant, a stabilizing agent, a plasticizer, an ultraviolet ray absorbent, or a covering assistant may be added further. Various kinds of additives are added in either a photosensitive layer or a nonphotosensitivity layer. It can refer to the international public presentation WO 98/No. 36322 official report, the Europe patent public presentation EP 803764A No. 1 official report, JP,10-186567,A, a 10-18568 official report, etc. about them.

[0094] The method of obtaining [ base material / applicable to this invention ] this official report paragraph number 0135 and a color picture about the JP,11-65021,A paragraph number 0134, electrification prevention, or a conductive layer is indicated by this official report paragraph number 0136. When a base material was transparent, it may be colored with the blue color (for example, color -1 of JP,8-240877,A given in an example), and could color. The under coat technique of a base material is indicated by JP,11-84574,A, the 10-186565 official report, etc. Moreover, about an antistatic layer or an under coat, the technique of JP,56-143430,A, a 56-143431 official report, a 58-62646 official report, a 56-120519 official report, etc. is also applicable.

[0095] The heat developing image recording ingredient of this invention consists of 1 or a layer beyond it on a base material. Much more configuration must contain the ingredient of the addition by the request of organic-acid silver, a developer, a binder and a silver halide, a color tone agent, a covering assistant, other adjuvants, etc. The configuration of a bilayer must contain some of other components in the 2nd layer or both layers including organic-acid silver and a silver halide in the 1st organic-acid silver larer (layer which usually adjoined the base material). However, the configuration of the bilayer which comes to contain the single organic-acid silver larer and protection topcoat containing all components is also considered. The configuration of a multicolor photosensitivity heat developing photograph ingredient may contain all components in the monolayer as you may include the combination of these bilayers about each color and it is indicated by the U.S. Pat. No. 4,708,928 specification. In the case of a charge of polychromatosis multicolor photosensitivity heat developing photograph ingredient, generally, by using the barrier layer of functionality or non-functionality between each organic-acid silver larer, each organic-acid silver larer of each other is distinguished, and is held as indicated by the U.S. Pat. No. 4,460,681 specification.

[0096] As for the heat developing image recording ingredient of this invention, it is desirable that it is the so-called one side sensitive material which has the photosensitive layer which contains the silver halide emulsion of at least one layer in one base material side, and has a back layer in an another side side. As for the heat developing image recording ingredient of this invention, it is desirable that it is a mono-sheet mold (mold which can form an image on heat developing sensitive material, without using other sheets like a television ingredient).

[0097] 25-65 degrees C is desirable, and is 30-60 degrees C more preferably, and the preparation temperature of the organic-acid silver larer coating liquid of this invention is 30-55 degrees C still more preferably. Moreover, it is desirable to maintain the temperature of the organic-acid silver larer coating liquid immediately after polymeric latex addition at 30-65 degrees C. Moreover, it is desirable that organic-acid silver is mixed with the reducing agent before polymeric latex addition.

[0098] As for the organic-acid silver content fluid or thermal imagery formative layer coating liquid in this invention, it is desirable that it is the so-called thixotropy fluid. Thixotropy nature means the property in which viscosity falls, with the increment in a shear rate. Although what kind of equipment may be used for the measurement of viscosity of this invention, the RFS Froude spectrometer by REOMETO Rix Far East incorporated company is used preferably, and is measured at 25 degrees C. Here, 300 – 100,000 mPa-s has [ the organic-acid silver content fluid or thermal imagery formative layer coating liquid in this invention ] the desirable viscosity in

shear rate 0.1S-1, and it is 400 - 20,000 mPa-s more preferably. Moreover, in shear rate 1000S-1, 1 - 200 mPa-s is desirable, and is 5 - 80 mPa-s more preferably.

[0099] The system which discovers thixotropy nature is indicated by the volume \*\*\*\*\* cage and on giant-molecule publication meeting "a lecture and a rheology", Muroi, the Morino collaboration "a giant-molecule latex" (giant-molecule publication meeting issue), etc. It is required for a fluid to contain many solid-state particles to make thixotropy nature discover. Moreover, making it contain a thickening linearity macromolecule to strengthen thixotropy nature, that an aspect ratio enlarges by the different rectangle of the solid-state particle to contain, alkali thickening, use of a surfactant, etc. are effective.

[0100] In production of the heat developing image recording ingredient of this invention, the coating liquid of each class may be applied by what kind of approach. Specifically Extrusion coating, slide coating, Curtain coating, dip coating, knife coating, flow coating, Or the various coating actuation which includes the extrusion coating using the hopper of the class of publication in a U.S. Pat. No. 2,681,294 specification is used. Stephen M.Schweizer work F.Kistler, Petert "LIQUID FILM COATING" (it \*\* CHAPMAN&HALL companies) extrusion coating 1997 given in 399 pages - 536 page, or slide coating -- it is used preferably and slide coating is used especially preferably. The example of the configuration of the slide coating machine used for slide coating is indicated by Figure11b.1 of the page 427 of the said document. Moreover, two-layer or the layer beyond it can be covered with the approach of given [ with a request ] in an approach the page 399 of the said document - given in 536 page, a U.S. Pat. No. 2,761,791 specification, and the British patent No. 837,095 official report, to coincidence. In this invention, it is desirable to carry out coincidence multistory spreading of an organic-acid silver larer and the outermost protective layer by the side of an organic-acid silver larer spreading side.

[0101] As a technique which can be used for the heat developing image recording ingredient of this invention The Europe patent public presentation EP 803764ANo. 1 official report, this No. 883022A1 official report, The international public presentation WO 98/No. 36322 official report, JP,56-62648,A, A 58-62644 official report, JP,9-281637,A, a 9-297367 official report, A 9-304869 official report, a 9-311405 official report, a 9-329865 official report, A 10-10669 official report, a 10-62899 official report, a 10-69023 official report, A 10-186568 official report, a 10-90823 official report, a 10-171063 official report, A 10-186565 official report, a 10-186567 official report, a 10-186569 - 10-186572 official report, A 10-197974 official report, a 10-197982 official report, a 10-197983 official report, A 10-197985 - 10-197987 official report, a 10-207001 official report, A 10-207004 official report, a 10-221807 official report, a 10-282601 official report, A 10-288823 official report, a 10-288824 official report, a 10-307365 official report, A 10-312038 official report, a 10-339934 official report, a 11-7100 official report, A 11-15105 official report, a 11-24200 official report, a 11-24201 official report, A 11-30832 official report, a 11-84574 official report, a 11-65021 official report, A 11-125880 official report, a 11-129629 official report, a 11-133536 - 11-133539 official report, a 11-133542 official report, and a 11-133543 official report are also mentioned.

[0102] Although negatives may be developed by what kind of approach, the heat developing image recording ingredient of this invention carries out the temperature up of the heat developing image recording ingredient usually exposed to image WAIZU, and is developed. As desirable development temperature, it is 80-250 \*\*, and is 100-140 degrees C still more preferably. As developing time, 1 - 180 seconds is desirable, 10 - 90 seconds is still more desirable, and especially 10 - 40 seconds are desirable.

[0103] As a method of heat developing, a plate heater method is desirable. With the heat developing method by the plate heater method An approach given in a Japanese-Patent-Application-No. No. 229684 [ nine to ] specification and a 10-177610 specification is desirable. It is heat developing equipment which obtains a visible image by contacting the heat developing image recording ingredient in which the latent image was formed for a heating means in the heat developing section. It is heat developing equipment characterized by for said heating means consisting of a plate heater, and carrying out opposite arrangement of two or more presser-foot rollers along one field of said plate heater, passing said heat developing image recording ingredient between said presser-foot rollers and said plate heaters, and performing heat

developing. It is desirable to divide a plate heater into 2-6 steps, and to lower about 1-10 degrees C of temperature about a point. Change of the base material configuration of the heat developing image recording ingredient of such an approach being indicated by JP,54-30032,A, and being able to make the moisture and organic solvent which are contained into the heat developing image recording ingredient except out of a system, and a heat developing image recording ingredient being heated rapidly can also be pressed down.

[0104] Although the heat developing image recording ingredient of this invention may be exposed by what kind of approach, laser light is desirable as the exposure light source. As a laser light by this invention, gas laser (Ar<sup>+</sup>, helium-Ne), an YAG laser, dye laser, semiconductor laser, etc. are desirable. Moreover, semiconductor laser, a second harmonic generation component, etc. can also be used. It is the gas or the semiconductor laser of red - infrared luminescence preferably.

[0105] The technique of a publication can be used for the paragraph number 0140 of JP,11-65021,A although laser light can use single mode laser. As a laser output, a thing 1mW or more is desirable, a thing 10mW or more is more desirable, and the thing of high power 40mW or more is still more desirable. You may multiplex two or more laser in that case. As a path of laser light, it is about 30-200 micrometers with 1/e<sup>2</sup> spot size of a Gaussian beam. As a laser imager equipped with the exposure section and the heat developing section, Fuji medical dry laser imager FM-DP L can be mentioned.

[0106] As for the heat developing image recording ingredient of this invention, it is desirable to form monochrome image by the silver image and to be used as the heat developing sensitive material for a medical diagnosis, the heat developing sensitive material for industrial photographs, the heat developing sensitive material for printing, and a heat developing image recording ingredient for COM. a basis [ image / which was formed in these use / monochrome ] -- carrying out -- forming a duplicate image in Fuji Photo Film duplicating film MI-Dup in the object for a medical diagnosis \*\*\*\* -- the object for printing -- the Fuji Photo Film object for return -- it cannot be overemphasized that it can be used as a mask for forming an image in film DO-175, and PDO-100 and an offset plate.

[0107]

[Example] An example is given to below and this invention is explained to it still more concretely. The ingredient shown in the following examples, a reagent, a rate, actuation, etc. can be suitably changed, unless it deviates from the pneuma of this invention. Therefore, the range of this invention is not restricted to the example shown below.

[0108] Production [ of a polyethylene terephthalate (PET) base material ]>> which has a <example 1> <<under coat

(1) According to the conventional method, the polyethylene terephthalate (PET) of intrinsic-viscosity IV=0.66 (a phenol/tetrachloroethane = inside of 6/4 (weight ratio) 25 degrees C measurement) was obtained using the production terephthalic acid and ethylene glycol of a PET base material. After pelletizing this, it dried at 130 degrees C for 4 hours, and extruded and quenched from T mold die after melting at 300 degrees C, and an unstretched film of thickness with which the thickness after heat setting is set to 175 micrometers was produced. The vertical extension of this was increased 3.3 times at 110 degrees C using the roll with which peripheral speed differs, and, subsequently horizontal extension was increased 4.5 times at 130 degrees C using the tenter. Then, it eased after heat setting for 20 seconds at 240 degrees C, and eased 4% in the longitudinal direction at the same temperature. Then, after carrying out the slit of the chuck section of a tenter, NARU processing was performed to both ends, it rolled round by 4.8kg/cm<sup>2</sup>, and the PET base material of the shape of a roll with a thickness of 175 micrometers was obtained.

[0109] (2) Both sides of the PET base material obtained above (1) were processed by part for 20m/under the room temperature using the solid-state corona treatment machine by surface corona treatment pillar company 6KVA model. The current at this time and the readings of an electrical potential difference showed that 0.375 kV-A and a part / processing of m<sup>2</sup> was made at the base material. The gap path clearance of 9.6kHz, an electrode, and a dielectric roll of the processing frequency at this time was 1.6mm.

[0110]

(3) A-515GB (30-% of the weight solution) of PESUREJIN made from Takamatsu Fats and oils of undercoat coating liquid for creation (formula 1) organic-acid silver larer side under coats 234g polyethylene-glycol mono-nonyl phenyl ether (the number of average ethylene oxide = 8.5) 10-% of the weight solution 21.5g Soken Chemical & Engineering make — MP-1000 (a polymer particle, mean particle diameter of 0.4 micrometers)

0.91g distilled water 744ml [0111]

(Formula 2) Styrene-butadiene-rubber copolymer latex for one layer of back \*\*\*\* 158g (solid content 40 % of the weight , a butadiene / styrene weight ratio = 32/68)

8 % of the weight water solution of 2 and 4-dichloro-6-hydroxy-S-triazine sodium salt 1-% of the weight water solution of 20g lauryl benzenesulfonic acid sodium 10ml distilled water 854ml [0112]

(Formula 3) For [ SnO<sub>2</sub>/SbO (9/1-fold quantitative ratio, micrometers / of mean diameters / 0.038 / , 17 % of the weight distribution object) ] the 2nd layer of back surface sides 168g gelatin (10% water solution) METOROZU TC-5 made from 89.2g Shin-etsu Chemistry (2% water solution) MP[ by 8.6g Soken Chemical & Engineering ]-1000 (polymer particle) The 1-% of the weight water solution of 0.01g sodium dodecylbenzenesulfonate 10mlNaOH (1%) 6ml pro cheating on the fare (product made from ICI) 1ml distilled water 721ml [0113] (4) With the wire bar, the undercoat coating liquid formula 1 obtained above (3) was applied to one side of a PET base material which performed corona discharge obtained by the production above (2) of a PET base material which has an under coat so that wet coverage might become 6.6 ml/m<sup>2</sup>, and it dried for 5 minutes at 180 degrees C. Next, the undercoat coating liquid formula 2 was applied to this rear face (back side) so that wet coverage might become 5.7 ml/m<sup>2</sup> with a wire bar, it dried for 5 minutes at 180 degrees C, further, on it (back side), the under coat coating liquid formula 3 was applied so that wet coverage might become 7.7 ml/m<sup>2</sup> with a wire bar, and it dried for 6 minutes by 180 \*\*, and the PET base material which has an under coat was produced.

[0114] <<back side coating liquid preparation->>

(1) 64g and diphenylsulfone were mixed with 28g and surface-active-agent DEMORU N by Kao Corp., 10g was mixed with 220ml of distilled water for the preparation base precursor compound 11 of the solid-state particle dispersion liquid of the preparation (1-1) base precursor of antihalation layer coating liquid, bead distribution of the mixed liquor was carried out using the sand mill (1 / 4Gallon Sand grinder mill, product made from eye MEKKUSU), and the solid-state particle dispersion liquid of a base precursor with a mean particle diameter of 0.2 micrometers were obtained.

[0115] (1-2) 9.6g and 5.8g of P-sodium dodecylbenzenesulfonate were mixed with 305ml of distilled water for the preparation cyanine-dye compound 13 of color solid-state particle dispersion liquid, bead distribution of the mixed liquor was carried out using the sand mill (1 / 4Gallon Sand grinder mill, product made from eye MEKKUSU), and color solid-state particle dispersion liquid with a mean particle diameter of 0.2 micrometers were obtained.

[0116] (1-3) 0.2g and 844ml of water were mixed for preparation gelatin 17g [ of antihalation layer coating liquid ], polyacrylamide 9.6g, 70g [ of solid-state particle dispersion liquid of the base precursor obtained by the above (1) ], 56g [ of color solid-state particle dispersion liquid obtained by the above (2) ], 1.5g [ of polymethylmethacrylate particles ] (average grain size of 6.5 micrometers), and BENZO iso thiazolinone 0.03g, polyethylene sulfonic-acid sodium 2.2g, and the blue color compound 14, and antihalation layer coating liquid was prepared.

[0117] (2) Keep warm the preparation container of the preparation (2-1) back side surface protective layer coating liquid 1 of back side surface protective layer coating liquid at 40 degrees C. Gelatin 50g, 0.2g [ of sodium polystyrene sulfonate ], N, and N-ethylene bis(vinyl sulfone acetamide) 2.4g, tert-octyl phenoxy ethoxy ethane-sulfonic-acid sodium 1g, BENZO iso thiazolinone 30mg, 37mg of N-perfluorooctylsulfonyl-N-propylalanine potassium salt, The polyethylene-glycol monochrome (N-perfluoro octyl sulfonyl-N-propyl-2-aminoethyl) ether [the ethyleneoxide average degree of polymerization 15] 0.15g, 32mg and C8F17SO2N(C3H7)(CH2CH2O)4(CH2)4-SO3Na for C8F17SO3K as 64mg and polymeric latex An acrylic acid / 8.8g (copolymerization weight ratios 5/95) of ethyl acrylate copolymers, 1.8g and 950ml of water were mixed by having used aerosol OT(American Cyanamid make) 0.6g and a liquid paraffin



emulsification object as the liquid paraffin, and back side surface protective layer coating liquid 1 was obtained.

[0118] (2-2) 240g of 5-% of the weight water solutions of preparation polyvinyl alcohol PVA-235 (Kuraray Co., Ltd. make) of back side surface protective layer coating liquid 2, Methyl methacrylate / styrene / 2-ethylhexyl methacrylate / hydroxyethyl methacrylate / acrylic-acid copolymer (copolymerization pile quantitative ratio 59/9/25/5/2 and the grain size of 70nm) 491g of 22 % of the weight liquid of glass-transition-temperature latexes of 57 degrees C, and the 5-% of the weight solution of N-perfluorooctylsulfonyl-N-propylalanine potassium salt 6ml, The 2-% of the weight water solution of the polyethylene-glycol monochrome (N-perfluoro octyl sulfonyl-N-propyl-2-aminoethyl) ether [ethylene oxide average-degree-of-polymerization =15] 32ml, 6.1g and a total amount are set [ water solution / of Aerosol OT (American Cyanamid make) / 5-% of the weight ] to 1160g in 6ml and the 10-% of the weight water distribution object of carnauba wax -- as -- water -- in addition, back side surface protective layer coating liquid 2 was obtained.

[0119] (2-3) In the preparation above (2-2) of back side surface protective layer coating liquid 3, back side surface protective layer coating liquid 3 was similarly obtained instead of polyvinyl alcohol PVA-235 except having used Hydroxypropylcellulose L (Nippon Soda Co., Ltd. make) (240g of 5-% of the weight water solutions).

[0120] <<organic-acid silver larer coating liquid 1 and 2 preparation->>

To the reaction pot made from stainless steel in which the <preparation of silver halide mixing emulsion> (1) silver-halide emulsion 1 carried out the preparation titanium coat, 1421ml [ of distilled water ], 8.0ml [ of 1 % of the weight potassium-bromide solutions ], 8.2ml [ of 1N nitric acids ], and FUTARU-ized gelatin 20g was added, and solution temperature was kept at 37 degrees C, stirring. The solution A which diluted 37.04g of silver nitrates with distilled water to 159ml, and the solution B which diluted 32.6g of potassium bromides with distilled water to 200ml were prepared. It added with the control double jet process, having applied the whole quantity of Solution A for 1 minute with constant flow, maintaining pAg to 8.1. Solution B was added with the controled double jet method. 30ml of 3.5% of the weight of hydrogen-peroxide-solution solutions was added after that, and 36ml of 3-% of the weight water solutions of the benzimidazole was added further. Then, 1xten - four mols [ per one mol of silver ] 6 iridium-chloride acid 3 potassium salt was dissolved to the solution A2 which diluted Solution A with distilled water again, and was set to 317.5ml, and Solution B, and whole-quantity addition was carried out with constant flow, having covered the solution A2 for 10 minutes, maintaining pAg to 8.1 with a controled double jet method using solution B-2 diluted with distilled water to 400ml. Solution B-2 was added with the controled double jet method. Then, 50ml of 0.5-% of the weight methanol solution of 5-methyl-2-mercaptobenzimidazole was added, after raising pAg with the silver nitrate to 7.5 further, pH was prepared to 3.8 using 1-N sulfuric acid, the stop and sedimentation / demineralization / rinsing process were stirred, deionization gelatin 3.5g was added, the 1-N sodium hydroxide was added, it prepared to pH6.0 and pAg8.2, and the silver halide distribution object was obtained.

[0121] The particle in the obtained silver halide distribution object was a pure silver-bromide particle of 18% of coefficient of variation of the average spherical equivalent diameter of 0.053 micrometers, and a spherical equivalent diameter. It asked for grain size etc. from the average of 1000 particles using the electron microscope. The [100] side ratio of this particle was 85% in the Kubelka-Munk process. Stir maintaining the above-mentioned distributed object at 38 degrees C, and BENZO iso thiazolinone 0.035g (it adds by methanol solution 3.5% of the weight) is added. 5xten - three mols per one mol of silver of solid-state distribution objects of spectral sensitization coloring matter A (gelatin water solution) are added after 40 minutes. The temperature up was carried out to 47 degrees C after 1 minute, in addition, 3xten - five mols of 5xten - five mols per one mol of silver of tellurium sensitizers B were added for benzene thiosulfonic acid sodium to the pan after 2 minutes to one mol of silver after 20 minutes, and it riped for 90 minutes. N and 5ml of 0.5-% of the weight methanol solution of an N'-dihydroxy-N''-diethyl melamine are added just before aging termination. Temperature is lowered to 31 degrees C. 5ml of 3.5-% of the weight methanol solution of phenoxyethanol, They are 7xten - three mols



per one mol of silver, and 1-phenyl-2-heptyl-5-mercapto about a 5-methyl-2-mercapto BENZU imidazole. - 6.4xten - three mols of 1, 3, and 4-triazoles were added to one mol of silver, and the silver halide emulsion 1 was prepared.

[0122] (2) In preparation of the silver halide emulsion 1 of the preparation above (1) of the silver halide emulsion 2, the pure silver-bromide cube particle emulsion whose coefficient of variation of the average spherical equivalent diameter of 0.08 micrometers and a spherical equivalent diameter is 15% was similarly prepared except changing 37 degrees C of solution temperature at the time of particle formation into 50 degrees C. Precipitate / demineralization / rinsing / distribution was performed like (1). The silver halide emulsion 2 was prepared like (1) except furthermore having changed the addition of spectral sensitization coloring matter A into 4.5xten - three mols per one mol of silver.

[0123] (3) In preparation of the silver halide emulsion 1 of the preparation above (1) of the silver halide emulsion 3, the pure silver-bromide cube particle emulsion whose coefficient of variation of the average spherical equivalent diameter of 0.038 micrometers and a spherical equivalent diameter is 20% was similarly prepared except changing 37 degrees C of solution temperature at the time of particle formation into 27 degrees C. Precipitate / demineralization / rinsing / distribution was performed like (1). The silver halide emulsion 3 was prepared like (1) except furthermore having changed the addition of spectral sensitization coloring matter A into 6xten - three mols per one mol of silver.

[0124] (4) The silver halide emulsion 2 was mixed 15% of the weight 70% of the weight, the silver halide emulsion 3 was mixed for the silver halide emulsion 1 obtained by preparation above-mentioned [ of a silver halide mixing emulsion ] (1) - (3) at 15% of the weight of a rate, 7xten - three mols per one mol of silver of 1 % of the weight water solutions of benzothiazolium iodide were added, and the silver halide mixing emulsion was prepared.

[0125] Mixed 87.6g [ of behenic acid by <preparation of organic-acid silver distribution object> Henkel KGaA ] (product name EdenorC22-85R), 423ml [ of distilled water ], 49.2ml [ of 5 N-NaOH water solutions ], and tert-butanol 120ml, and stir for 1 hour, it was made to react at 75 degrees C, and the behenic acid sodium solution was obtained. Independently, 206.2ml (pH4.0) of water solutions of 40.4g of silver nitrates was prepared, and it was kept warm at 10 degrees C. while keeping warm and agitating 635ml of distilled water, and the reaction container into which tert-butanol 30ml was put at 30 degrees C -- the whole quantity of a previous behenic acid sodium solution, and the whole quantity of a silver-nitrate water solution -- a flow rate -- it was fixed and added over 60 minutes with 62 minutes and 10 seconds, respectively. At this time, for 7 minutes and 20 seconds after silver-nitrate water-solution addition initiation, only a silver-nitrate water solution is added, addition initiation of that after behenic acid sodium solution is carried out, and, as for for [ of a silver-nitrate water solution ] 9 minutes and 30 seconds after addition termination, only the behenic acid sodium solution was added. At this time, temperature in a reaction container was made into 30 degrees C, and it carried out outside temperature control so that whenever [ solution temperature ] might become fixed. Moreover, piping of the addition system of a behenic acid sodium solution kept it warm by steam tracing, and it prepared steam opening so that whenever [ solution temperature / of the outlet at the tip of an addition nozzle ] might become 75 degrees C. Moreover, piping of the addition system of a silver-nitrate water solution kept it warm by making the outside of double tubing circulate through cold water. The addition location of a behenic acid sodium solution and the addition location of a silver-nitrate water solution were prepared in height which considers a churning shaft as arrangement symmetrical as a core, and does not contact reaction mixture.

[0126] Churning neglect of the behenic acid sodium solution was carried out for 20 minutes at temperature as it is after addition termination, and the temperature was lowered at 25 degrees C. Then, solid content was carried out the \*\* exception by suction filtration, and solid content was rinsed until the conductivity of filtered water became 30microS/cm. In this way, organic-acid silver was obtained. The obtained solid content was kept as a wet cake without making it dry. When electron microscope photography estimated a behenic acid silver granule child's acquired gestalt, it was the crystal of the shape of a piece which does not get by the average 15% of coefficient of variation of a= 0.14 micrometers, b= 0.4 micrometers, c= 0.6 micrometers,

the average aspect ratio 5.2, the average spherical equivalent diameter of 0.52 micrometers, and a spherical equivalent diameter. (a, b, and c are a convention of the text)

[0127] Preliminary distribution was carried out by the homomixer, having added polyvinyl alcohol (trade name-VA-217) 7.4g and water, and having used the amount of whole as 385g to the wet cake of 100g of desiccation solid content. Then, the pressure of a disperser (trade name: Micro fluidizer M-110 S-EH, made in a micro sieve DEKKUSU International corporation, G10Z interaction chamber use) was adjusted to 1750kg/cm<sup>2</sup>, reserve dispersion liquid were processed 3 times, and the organic-acid silver (behenic acid silver) distribution object was prepared. Cooling actuation equipped with the coil heat exchanger respectively before and after the interaction chamber, and it was set as the distributed temperature of 18 degrees C by adjusting the temperature of a refrigerant.

[0128] <25-% of the weight distribution object of reducing agent preparation-> 1, and 1-screw (2-hydroxy - 3, 5-dimethylphenyl) - 3, 5, and 5-trimethyl hexane 10kg, 10kg of 20-% of the weight water solutions of denaturation polyvinyl alcohol (the Kuraray Co., Ltd. make, poval MP 203), and 16kg of water were often mixed, and it considered as the slurry. This slurry was sent with the diaphragm pump, after distributing for 3 hours and 30 minutes by the horizontal-type sand mill (UVM-2: product made from eye MEKKUSU) filled up with zirconia beads with an average diameter of 0.5mm, it prepared so that 0.2g of BENZO iso thiazolinone sodium salt and water might be added and the concentration of a reducing agent might become 25% of the weight, and the 25-% of the weight distribution object of a reducing agent was obtained. The reducing-agent particle in a distributed object was 2.0 micrometers or less in the median size of 0.42 micrometers, and the maximum particle diameter. The obtained reducing-agent distribution object filtered with the filter made from polypropylene of 10.0 micrometers of apertures, and removed and contained foreign matters, such as dust.

[0129] <Preparation of 10-% of the weight distribution object of mercapto compound> 1-phenyl-2-heptyl-5-mercapto - 1, 3, and 4-triazole 5kg, 5kg of 20-% of the weight water solutions of denaturation polyvinyl alcohol (poval MP 203 by Kuraray Co., Ltd.), and 8.3kg of water were often mixed, and it considered as the slurry. This slurry was sent with the diaphragm pump, after distributing for 6 hours by the horizontal-type sand mill (UVM-2: product made from eye MEKKUSU) filled up with zirconia beads with an average diameter of 0.5mm, it prepared so that water might be added and the concentration of a mercapto compound might become 10% of the weight, and the 10-% of the weight distribution object of a mercapto compound was obtained. The mercapto compound particle in a distributed object was 2.0 micrometers or less in the median size of 0.40 micrometers, and the maximum particle diameter. The obtained mercapto compound distribution object filtered with the filter made from polypropylene of 10.0 micrometers of apertures, and removed and contained foreign matters, such as dust. Moreover, it filtered with the filter made from polypropylene of 10 micrometers of apertures again just before use.

[0130] <Preparation of organic Pori halogenated compound distribution object 1> tribromomethyl naphthyl sulfone 5kg, 2.5kg of 20-% of the weight water solutions of denaturation polyvinyl alcohol (poval MP 203 by Kuraray Co., Ltd.), 213g of 20-% of the weight water solutions of triisopropyl naphthalene sulfonic-acid sodium, and 10kg of water were often mixed, and it considered as the slurry. This slurry was sent with the diaphragm pump, after distributing for 5 hours by the horizontal-type sand mill (UVM-2: product made from eye MEKKUSU) filled up with zirconia beads with an average diameter of 0.5mm, it prepared so that 0.2g of BENZO iso thiazolinone sodium salt and water might be added and the concentration of the organic Pori halogenated compound might become 20% of the weight, and the organic Pori halogenated compound distribution object 1 was obtained. The organic Pori halogenated compound particle in a distributed object was 2.0 micrometers or less in the median size of 0.36 micrometers, and the maximum particle diameter. The obtained organic Pori halogenated compound distribution object 1 filtered with the filter made from polypropylene of 3.0 micrometers of apertures, and removed and contained foreign matters, such as dust.

[0131] In preparation of the organic Pori halogenated compound distribution object 1 of the <preparation of organic Pori halogenated compound distribution object 2> above, tribromomethyl

(4-(2, 4, 6-trimethyl phenyl sulfonyl) phenyl) sulfone 5kg was used instead of tribromomethyl naphthyl sulfone 5kg, and it distributed similarly, it prepared so that this organic Pori halogenated compound might become 25 % of the weight, and the organic Pori halogenated compound distribution object 2 was obtained. The organic Pori halogenated compound particle in a distributed object was 2.0 micrometers or less in the median size of 0.38 micrometers, and the maximum particle diameter. The obtained organic Pori halogenated compound distribution object 2 filtered like the above-mentioned organic Pori halogenated compound distribution object 1, and was contained.

[0132] In preparation of the organic Pori halogenated compound distribution object 1 of the <preparation of organic Pori halogenated compound distribution object 3> above, except having set the amount of MP203 water solution to 5kg 20% of the weight, tribromomethyl phenylsulfone 5kg was used instead of tribromomethyl naphthyl sulfone 5kg, and it distributed similarly, it prepared so that this organic Pori halogenated compound might become 30 % of the weight, and the organic Pori halogenated compound distribution object 3 was obtained. The organic Pori halogenated compound particle in a distributed object was 2.0 micrometers or less in the median size of 0.41 micrometers, and the maximum particle diameter. The obtained organic Pori halogenated compound distribution object 3 filtered like the above-mentioned organic Pori halogenated compound distribution object 1, and was contained. Moreover, use was kept below 10 degrees C after receipt.

[0133] <Preparation of 5-% of the weight solution of phthalazine compound> denaturation polyvinyl alcohol (poval MP 203 by Kuraray Co., Ltd.) 8kg was dissolved in 174.57kg of water, subsequently 3.15kg of 20-% of the weight water solutions of triisopropyl naphthalene sulfonic-acid sodium and 14.28kg of 70-% of the weight water solutions of 6-isopropyl phthalazine were added, and the 5-% of the weight solution of 6-isopropyl phthalazine was prepared.

[0134] <Preparation of 20-% of the weight distribution object of pigment> G.I.Pigment 64g and DEMORU N by Kao Corp. were often [ 6.4g and 250g of water ] mixed, and Blue60 was made into the slurry. This slurry was put into vessel together with with an average diameter of 0.5mm zirconia-beads 800g, and was distributed for 25 hours by the disperser (1 / 4G Sand-grinder mill: product made from eye MEKKUSU), and the 20-% of the weight distribution object of a pigment was prepared. The pigment particle in the obtained distributed object was 0.21 micrometers in mean particle diameter.

[0135] until ionic conductivity becomes 1.5 mS/cm using module FS03-FC-FUY 03A1 (DAICEN Membrane System) for ultrafiltration (UF) purification about what diluted the SBR latex of the <preparation of 40-% of the weight water solution of SBR latex 1> following with distilled water 10 times -- dilution purification -- carrying out -- Mitsuhiro -- Formation -- make -- Sundet-BL was added so that it might become 0.22% of the weight. It added so that it might furthermore be set to Na<sup>+</sup> ion:NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ion =1:2.3 (mole ratio) using NaOH and NH<sub>4</sub>OH, and it adjusted to pH8.4, and the 40-% of the weight water solution of the SBR latex 1 was prepared.

(SBR latex: Latex of -St(68)-Bu(29)-AA(3)-) 0.6 % of the weight of equilibrium moisture content in the mean particle diameter of 0.1 micrometers, 45% of concentration, and 60% of 25-degree-C relative humidity, ionic conductivity 4.2 mS/cm (diagoneter CM[ by Toa Electronics, Ltd. ]- 30 measurement of ionic conductivity using S a latex undiluted solution (40%) 25 degrees C measurement), pH8.2 [0136] preparation of the 40-% of the weight water solution of the SBR latex 1 of the <preparation of 40-% of the weight water solution of SBR latex 2> above -- the same -- UF purification -- carrying out -- Mitsuhiro -- Formation -- make -- Sundet-BL was added so that it might become 0.22% of the weight, and it was used as it is as a 40-% of the weight water solution of the SBR latex 2. pH was 7.2.

[0137] 10g of silver halide mixing emulsions obtained by the <preparation of organic-acid silver larer coating liquid 1> above, 103g of organic-acid silver distribution objects, 25g of 25-% of the weight distribution objects of a reducing agent, 6.2g of 10-% of the weight distribution objects of a mercapto compound, The mixture which mixed the organic Pori halogenated compound distribution objects 1, 2, and 3 by 15:1:3 (weight ratio) 16.3g, 18ml of 5-% of the weight solutions of a phthalazine compound, 1.1g of 20-% of the weight distribution objects of a pigment, 106g of 40-% of the weight water solutions of the SBR latex 1 and 5g of 20-% of the weight water

solutions of polyvinyl alcohol PVA-205 (Kuraray Co., Ltd. make) were often mixed, and organic-acid silver lacer coating liquid 1 was prepared, and the liquid was sent so that it might be set to 70ml/m<sup>2</sup> to a coating die as it is.

[0138] The viscosity of the obtained organic-acid silver lacer coating liquid 1 was measured by the Brookfield viscometer of Tokyo Keiki, and was 85 [mPa-s] at 40 degrees C (No.1 rotor, 60rpm). Moreover, for the viscosity of 25 degrees C [ which used the RFS Froude spectrometer by REOMETO Rix Far East incorporated company ] organic-acid silver lacer coating liquid 1, a shear rate is 0.1, and 1, 10, 100 and 1000 [a 1-/second]. It set and was 1500, 220, 70, 40, and 20 [mPa-s], respectively.

[0139] In preparation of the organic-acid silver lacer coating liquid 1 of the <preparation of organic-acid silver lacer coating liquid 2> above, except having used the 40-% of the weight water solution (106g) of the SBR latex 2 instead of the 40-% of the weight water solution of the SBR latex 1, and having used 16ml of 10-% of the weight methanol solution of a phthalazine compound instead of the 5-% of the weight solution of a phthalazine compound, similarly, organic-acid silver lacer coating liquid 2 was prepared, and the liquid was sent so that it might become 70 ml/m<sup>2</sup> to a coating die as it is.

[0140] << -- preparation >> of organic-acid silver lacer side middle class coating liquid -- 772g of 10-% of the weight water solutions of polyvinyl alcohol PVA-205 (Kuraray Co., Ltd. make) 5.3g of 20-% of the weight distribution objects of a pigment, 226g of methyl methacrylate / styrene / butyl acrylate / hydroxyethyl methacrylate / 27.5 % of the weight liquid of acrylic-acid copolymer (copolymerization weight ratio 64/9/20/5/2) latexes, 2ml of 5-% of the weight water solutions of Aerosol OT (American Cyanamid make), 10.5ml of 20-% of the weight water solutions of phthalic-acid 2 ammonium salt, and water were added, it considered as the total amount of 880g, and middle class coating liquid was prepared, and the liquid was sent to the coating die so that it might be set to 10ml/m<sup>2</sup>. The viscosity of interlayer coating liquid was 21 [mPa-s] in 40 degrees C (No.1 rotor, 60rpm) of Brookfield viscometers.

[0141] Inert gelatin 64g is dissolved in water. << -- preparation >> of organic-acid silver lacer side surface protective layer coating liquid 1 -- Methyl methacrylate / styrene / butyl acrylate / hydroxyethyl methacrylate / 116g of 19 % of the weight liquid of acrylic-acid copolymer (copolymerization weight ratio 64/9/20/5/2, glass transition temperature of 58 degrees C) latexes, 23ml of 10-% of the weight methanol solution of a phthalic acid, 23ml of 10-% of the weight water solutions of 4-methyl phthalic acid, Surface protective layer coating liquid 1 was prepared having added 28ml [ of 1N sulfuric acids ], 5ml [ of 5 % of the weight water solutions of Aerosol OT (American Cyanamid make) ], and phenoxyethanol 0.5g, BENZO iso thiazolinone 0.1g, and water, and having used the total amount as 750g. 26ml of chromium alum was mixed by the static mixer 4% of the weight just before spreading, and the liquid was sent to the coating die so that it might become 18.6 ml/m<sup>2</sup>. The viscosity of surface protective layer coating liquid 1 was 17 [mPa-s] in 40 degrees C (No.1 rotor, 60rpm) of Brookfield viscometers.

[0142] << -- preparation >> of organic-acid silver lacer side surface protective layer coating liquid 2 -- 1200g of 10-% of the weight water solutions of polyvinyl alcohol PVA-217 (Kuraray Co., Ltd. make) 6ml of 5-% of the weight solutions of N-perfluoro octyl sulfonyl-N-propyl alanine potassium salt, 32ml of 2-% of the weight water solutions of the polyethylene-glycol monochrome (N-perfluoro octyl sulfonyl-N-propyl-2-aminoethyl) ether [ethylene oxide average-degree-of-polymerization =15], 6ml of 5-% of the weight water solutions of Aerosol OT (American Cyanamid make), Add 16.6g / 52ml of capacity % methanol solution of a phthalic acid, 1.6g (particle size of 5.0 micrometers) of polymethylmethacrylate particles, 6.1g of 10-% of the weight water distribution objects of carnauba wax, and water, and a total amount is set to 1350g. Surface protective layer coating liquid 2 was prepared, and the liquid was sent to the coating die so that it might become 33 ml/m<sup>2</sup>. The viscosity of surface protective layer coating liquid 2 was 108 [mPa-s] in 40 degrees C (No.2 rotor, 60rpm) of Brookfield viscometers.

[0143] In preparation of the above-mentioned organic-acid silver lacer side surface protective layer coating liquid 2 << -- preparation >> of organic-acid silver lacer side surface protective layer coating liquid 3 -- 960g of 5-% of the weight water solutions of polyvinyl alcohol PVA-235 (Kuraray Co., Ltd. make) is used instead of polyvinyl alcohol PVA-217. Furthermore, they are

methyl methacrylate / styrene / 2-ethylhexyl methacrylate / hydroxyethyl methacrylate / acrylic-acid copolymer (copolymerization pile quantitative ratio 59/9/25/5/2 and the grain size of 70nm). Except having added 330g of 22 % of the weight liquid of glass-transition-temperature latexes of 57 degrees C, having added water, and having set the total amount to 1400g, similarly, surface protective layer coating liquid 3 was prepared, and the liquid was sent to the coating die so that it might be set to 34ml/m<sup>2</sup>. The viscosity of surface protective layer coating liquid 3 was 96 [mPa-s] in 40 degrees C (No.2 rotor, 60rpm) of Brookfield viscometers.

[0144] In preparation of the above-mentioned organic-acid silver larer side surface protective layer coating liquid 3 << -- preparation >> of organic-acid silver larer side surface protective layer coating liquid 4 -- It is made the same except having set the amount of a 5-% of the weight water solution of polyvinyl alcohol PVA-235 to 720g, having set the amount of 22-% of the weight liquid of a latex to 382g, having added water and having set the total amount to 1230g. Surface protective layer coating liquid 4 was prepared, and the liquid was sent to the coating die so that it might become 30 ml/m<sup>2</sup>. The viscosity of surface protective layer coating liquid 4 was 125 [mPa-s] in 40 degrees C (No.2 rotor, 60rpm) of Brookfield viscometers.

[0145] << -- preparation >> of organic-acid silver larer side surface protective layer coating liquid 5-7 -- in preparation of the above-mentioned organic-acid silver larer side surface protective layer coating liquid 3, except having set the ratio of polyvinyl alcohol/latex to 2/8, 1/9, and 5/95, similarly, surface protective layer coating liquid 5, 6, and 7 was prepared, respectively, and spreading was presented. The viscosity of surface protective layer coating liquid 5-7 was 140, 159, and 72 [mPa-s], respectively in 40 degrees C (No.2 rotor, 60rpm) of Brookfield viscometers.

[0146] In preparation of the above-mentioned organic-acid silver larer side surface protective layer coating liquid 3 << -- preparation >> of organic-acid silver larer side surface protective layer coating liquid 8 -- The amount of a 5-% of the weight water solution of polyvinyl alcohol PVA-235 is set to 240g. Methyl methacrylate / styrene / butyl acrylate / hydroxyethyl methacrylate / 570g of 19 % of the weight liquid of acrylic-acid copolymer (copolymerization weight ratio 64/9/20/5/2, glass transition temperature of 58 degrees C) latexes are used as polymeric latex. Except having added water and having set the total amount to 1160g, similarly, surface protective layer coating liquid 8 was prepared, and the liquid was sent to the coating die so that it might become 28 ml/m<sup>2</sup>. The viscosity of surface protective layer coating liquid 8 was 125 [mPa-s] in 40 degrees C (No.2 rotor, 60rpm) of Brookfield viscometers.

[0147] << -- preparation >> of organic-acid silver larer side surface protective layer coating liquid 9-13 -- preparation of the above-mentioned organic-acid silver larer side surface protective layer coating liquid 8 -- setting -- as a latex -- respectively -- ethyl acrylate / 20 % of the weight liquid 540g[ of surface protective layer coating liquid 9:acrylic-acid copolymer (copolymerization weight ratio 99/1, glass transition temperature of -28 degrees C) latexes ]; Surface protective-layer coating liquid 10: Methyl methacrylate / 2-ethylhexyl acrylate / 540g of 20 % of the weight liquid of acrylic-acid copolymer (copolymerization weight ratio 55/40/5, glass transition temperature of 23 degrees C) latexes;

Surface protective-layer coating liquid 11: Methyl methacrylate / ethyl acrylate / 540g of 20 % of the weight liquid of acrylic-acid copolymer (copolymerization weight ratio 60/35/5, glass transition temperature of 45 degrees C) latexes;

Methyl methacrylate / ethyl acrylate / 20 % of the weight liquid 540g[ of surface protective layer coating liquid 12:acrylic-acid copolymer (copolymerization weight ratio 75/20/5, glass transition temperature of 70 degrees C) latexes ];, and surface protective-layer coating liquid 13: Except having used methyl methacrylate / 540g of 20 % of the weight liquid of acrylic-acid copolymer (copolymerization weight ratio 95/5, glass transition temperature of 105 degrees C) latexes, surface protective layer coating liquid 9-13 was prepared, and the liquid was sent similarly.

[0148] << -- preparation >> of organic-acid silver larer side surface protective layer coating liquid 14 -- in preparation of the above-mentioned organic-acid silver larer side surface protective layer coating liquid 3, except having used 240g of 5-% of the weight water solutions of Hydroxypropylcellulose L (Nippon Soda Co., Ltd. make) instead of polyvinyl alcohol, having added water, and having set the total amount to 1160g, similarly, surface protective layer coating liquid

14 was prepared, and the liquid was sent to the coating die so that it might become 28 ml/m<sup>2</sup>.  
 [0149] << -- preparation >> of organic-acid silver larer side surface protective layer coating liquid 15 -- in preparation of the above-mentioned organic-acid silver larer side surface protective layer coating liquid 14, except having used 20g / capacity % water solution of phthalic-acid 2 ammonium (52ml) for the change of 16.6g / capacity % methanol solution of a phthalic acid, surface protective layer coating liquid 15 was prepared, and the liquid was sent similarly.

[0150] Inert gelatin 80g is dissolved in water. << -- preparation >> of the 2nd layer coating liquid of an organic-acid silver larer side surface protective layer -- Methyl methacrylate / styrene / butyl acrylate / hydroxyethyl methacrylate / 102g of 27.5 % of the weight liquid of acrylic-acid copolymer (copolymerization weight ratio 64/9/20/5/2) latexes, 3.2ml of 5-% of the weight solutions of N-perfluorooctylsulfonyl-N-propylalanine potassium salt, 32ml of 2-% of the weight water solutions of the polyethylene-glycol monochrome (N-perfluoro octyl sulfonyl-N-propyl-2-aminoethyl) ether [ethylene oxide average-degree-of-polymerization =15], 23ml of 5-% of the weight solutions of Aerosol OT (American Cyanamid make), 4g (0.7 micrometers of mean diameters) of polymethylmethacrylate particles, 21g (6.4 micrometers of mean diameters) of polymethylmethacrylate particles, 1.6g of 4-methyl phthalic acids, 4.8g of phthalic acids, 44ml of 1-N sulfuric acids, Add BENZO iso thiazolinone 10mg and water, set a total amount to 650g, and 445ml of water solutions containing 4 % of the weight of chromium alum and 0.67 % of the weight of phthalic acids is mixed by the static mixer just before spreading. The 2nd layer coating liquid of a surface protective layer was prepared, and the liquid was sent to the coating die so that it might become 8.3 ml/m<sup>2</sup>. The viscosity of the 2nd layer coating liquid of a surface protective layer was 9 [mPa·s] in 40 degrees C (No.1 rotor, 60rpm) of Brookfield viscometers.

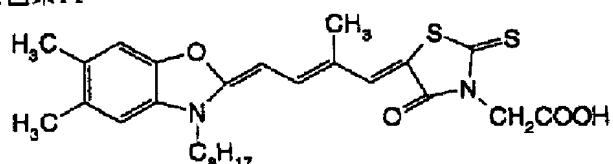
[0151] Production >> of <<heat developing image recording ingredient To the back surface side of the PET base material which has the under coat produced above, coincidence multistory spreading was carried out, the back side surface protective layer coating liquid which shows the antihalation layer coating liquid prepared above in Table 1 so that the solid content coverage of a solid-state particle color may serve as 0.04 g/m<sup>2</sup> was dried so that binder coverage might serve as 1.7 g/m<sup>2</sup>, and the antihalation back layer was produced. On the under coat of a back side and an opposite side, coincidence multistory spreading of organic-acid silver larer coating liquid (spreading silver content 0.14 g/m<sup>2</sup> of a silver halide), organic-acid silver larer side interlayer coating liquid, the 2nd layer coating liquid of an organic-acid silver larer side surface protective layer, and the organic-acid silver larer side surface protective layer coating liquid was carried out by the slide bead spreading method by this sequence, and the heat developing image recording ingredients 101-121 were created as shown in Table 1.

[0152] Spreading was performed by part for speed 160m/, to 0.14-0.28mm, to the regurgitation slit width of coating liquid, spreading width of face adjusted spacing of a coating die tip and a base material for right and left so that it might spread 0.5mm each, and 392Pa of pressures of a decompression chamber was low set up to atmospheric pressure. At that time, the base material controlled handling and temperature and humidity not to be charged, further, is the style of ion and discharged them just before spreading. After blowing the wind whose dry-bulb temperature is 18 degrees C and whose wet-bulb temperature is 12 degrees C for 30 seconds, applying it in the continuing chilling zone and cooling coating liquid, in the desiccation zone of the surfacing method of a vine firewood type The desiccation wind whose dry-bulb temperature is 30 degrees C and whose wet-bulb temperature is 18 degrees C was blown for 200 seconds, it guessed, and after letting a 70-degree C desiccation zone pass for 20 seconds continuously, the 90-degree C desiccation zone was cooled at 25 degrees C through one and after that for 10 seconds, and the solvent in coating liquid was volatilized. The average wind speed of the wind which blows and hits the coating liquid film surface in a chilling zone and a desiccation zone was 7m/second. The structure of the compound used for below by this example is shown.

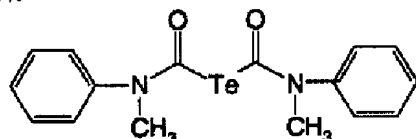
[0153]

[Formula 1]

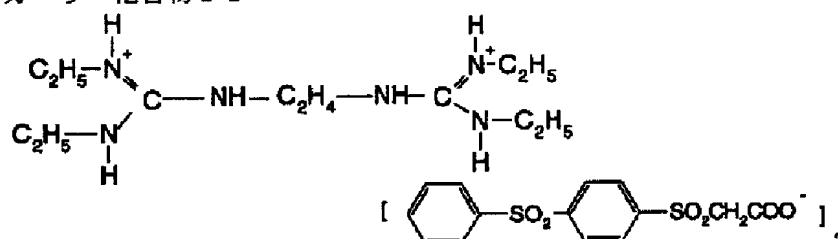
## 分光増感色素A



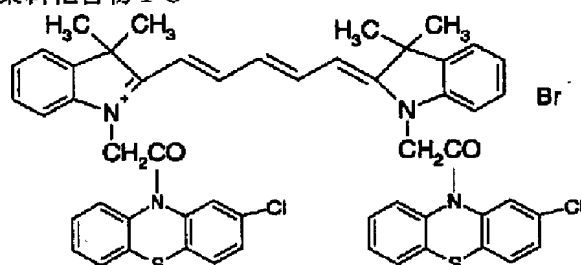
## テルル増感剤B



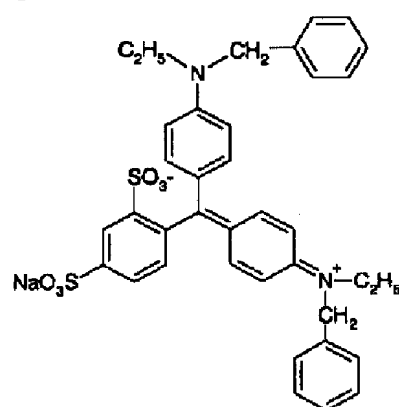
## 塩基プレカーサー化合物 1 1



## シアニン染料化合物 1 3



## 青色染料化合物 1 4



## [0154] &lt;&lt;evaluation&gt;&gt;

(1) The shape of a field of the heat developing image recording ingredients 101-121 produced by the field-like above was observed. In these, the crack was seen and the record ingredient 107 whose ratio of a water-soluble polymer / polymeric latex is 5/95 had the poor shape of a field. The shape of a field of other record ingredients was good. It turns out that surface desiccation will progress if the ratio of polymeric latex is too high, and the homogeneous film cannot be formed.

(2) The photograph nature heat developing image recording ingredients 101-121 were carried out exposure and heat developing (about 120 degrees C) by Fuji medical dry laser imager FM-DP L (660nm semiconductor laser loading of 60mW [ a maximum of ] (IIIB) output). Except for the

record ingredient 107 of a poor field-like, all had low Dmin and showed the good photograph engine performance.

[0155] (3) About the waterproof heat developing image recording ingredients 101-121, water was dropped before heat developing and after heat developing, and the thickness of 1 minute after was measured. Performing measurement at 25 degrees C, after heat developing trickled water into the maximum concentration part of a record ingredient. Increment of the thickness by water is made into the amount of swelling, and a result is shown in Table 1. Moreover, it was made to carry out [ hung down 0.02ml of water to the front face of a record ingredient, ground lightly with tissue paper after 1 minute on it, wiped, and ] and dry after heat developing, and viewing estimated five steps of damages on the front face of the film. A result is shown in Table 1. From the way with sufficient evaluation;

5: 4 which marks do not understand : although the blemish was attached to 3:film with which marks remain slightly, in the transmitted light, it was presupposed that 1:film which a blemish clear to 2:film which is hardly conspicuous attaches separates.

[0156] The amount of swelling decreased with heat developing, the water resisting property of the heat developing image recording ingredient of this invention was improving, and it has checked excelling in the handling nature of the sample after image formation.

[0157] (4) After starting the two maximum concentration parts for 3.5cm around and carrying out gas conditioning at 80% of 25-degree-C relative humidity for 2 hours about the blocking resistance heat developing image recording ingredients 101-121, it piled up so that an organic-acid silver larer side and a back side might be put together, and the 500g weight was carried, and it was left at 50 degrees C for 24 hours. Then, the record ingredient was removed and blocking nature was evaluated. A result is shown in Table 1. From the way with sufficient evaluation;

5: 2: 1 which has concavo-convex exfoliation failure by 3:blocking which separates although there is gloss nonuniformity by 4:blocking which the remains of blocking do not have, either and separates and which membranous destruction will start slightly if it removes : it was presupposed that the film separates.

[0158] Even if it uses together a water-soluble polymer and polymeric latex, when the glass transition temperature of a latex is low, as for the heat developing image recording ingredient of this invention, it turns out to causing blocking failure that it is hard to cause blocking.

[0159]

[Table 1]



記録材料	ハチ保護層				乳剤層		有機酸銀保護層第1層				有機酸銀保護層第2層		備考	耐水性				プロパグ性
	水溶性モノマー		T <sub>g</sub>	水溶性モノマー/アクリル比率	液No.	液No.	水溶性モノマー	T <sub>g</sub>	水溶性モノマー/アクリル比率	液No.	液No.	測定面		膨張率[μm]		評価点		
	液No.	モノマー												熱現像前	熱現像後			
	液No.	モノマー	モノマー	モノマー	モノマー	モノマー	モノマー	モノマー	モノマー	モノマー	モノマー	モノマー		モノマー	モノマー	モノマー	モノマー	
101	①	モノマー	-20℃	85/15	①	あり	モノマー	58℃	75/25	あり	比較	乳剤面	8.5	6.7	3	2		
102	①	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	PVA	モノマー	100/0	なし	比較	モノマー	モノマー	モノマー	2	3		
103	①	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	モノマー	57℃	4/8	なし	比較	モノマー	モノマー	モノマー	3	4		
104	①	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	モノマー	モノマー	3/7	なし	本発明	モノマー	モノマー	モノマー	4	4		
105	①	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	モノマー	モノマー	2/8	なし	本発明	モノマー	モノマー	モノマー	4	5		
106	①	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	モノマー	モノマー	1/9	なし	本発明	モノマー	モノマー	モノマー	5	5		
107	①	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	モノマー	モノマー	5/95	なし	比較	モノマー	モノマー	モノマー	モノマー	モノマー		
108	①	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	モノマー	58℃	1/9	なし	本発明	モノマー	モノマー	モノマー	5	5		
109	①	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	モノマー	-28℃	モノマー	なし	比較	モノマー	モノマー	モノマー	5	3		
110	①	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	モノマー	23℃	モノマー	なし	本発明	モノマー	モノマー	モノマー	5	4		
111	①	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	モノマー	45℃	モノマー	なし	本発明	モノマー	モノマー	モノマー	5	5		
112	①	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	モノマー	70℃	モノマー	なし	比較	モノマー	モノマー	モノマー	3	5		
113	①	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	モノマー	106℃	モノマー	なし	比較	モノマー	モノマー	モノマー	3	5		
114	①	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	HPC	57℃	モノマー	なし	本発明	モノマー	モノマー	モノマー	4	4		
115	①	モノマー	モノマー	モノマー	②	あり	モノマー	モノマー	モノマー	なし	本発明	モノマー	モノマー	モノマー	5	5		
116	①	モノマー	モノマー	モノマー	②	なし	モノマー	モノマー	モノマー	なし	本発明	モノマー	モノマー	モノマー	5	5		
101	①	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	モノマー	58℃	75/25	あり	比較	BC面	3.8	3.9	3	2		
117	②	PVA	57℃	1/9	①	あり	モノマー	58℃	75/25	あり	本発明	モノマー	モノマー	モノマー	5	5		
118	③	HPC	モノマー	モノマー	①	あり	モノマー	モノマー	モノマー	あり	本発明	モノマー	モノマー	モノマー	5	5		
119	②	PVA	モノマー	モノマー	①	あり	PVA	57℃	1/9	なし	本発明	乳剤面	3.2	1.1	5	5		
120	③	HPC	モノマー	モノマー	①	あり	モノマー	モノマー	モノマー	なし	本発明	モノマー	モノマー	モノマー	5	5		
121	③	モノマー	モノマー	モノマー	①	あり	HPC	57℃	1/9	なし	本発明	モノマー	モノマー	モノマー	4	5		

[0160]

[Effect of the Invention] The heat developing image recording ingredient of this invention is good, its film physical properties, such as a water resisting property and blocking resistance, are good,

and the shape of photograph nature and a field is excellent in the handling nature of an image. Moreover, to an environment, the heat developing image recording ingredient of this invention is a production process with few bad influences, and is obtained by simple processing.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-194744

(P2001-194744A)

(43) 公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム(参考)
G 0 3 C 1/498		G 0 3 C 1/498	2 H 1 2 3
1/76	3 5 1	1/76	3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2000-3251(P2000-3251)

(22) 出願日 平成12年1月12日 (2000.1.12)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 鷹野 幸生

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社足柄研究所内

(74) 代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外 2 名)

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB25 AB28 BA00

BA13 BA14 BA46 BA48 BB00

BB15 BB20 BC00 BC01 CB00

CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像画像記録材料

(57) 【要約】

【課題】 現像後に耐水性の優れた熱現像画像記録材料であり、環境への悪影響の少ない水系塗布により、良好な性能を有する熱現像画像記録材料を提供すること。

【解決手段】 支持体の一方面上に少なくとも1種類の非感光性有機酸銀、該有機酸銀の還元剤およびバインダーを含有する有機酸銀層を少なくとも1層有する熱現像画像記録材料において、該有機酸銀層塗布面側または該有機酸銀層塗布面と支持体に対して反対側の少なくとも一方面に、ガラス転移温度が20℃以上70℃未満のポリマーラテックスを含有する最外保護層を有し、該最外保護層が熱現像と同時に耐水性保護層となることを特徴とする熱現像画像記録材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の一方面上に少なくとも 1 種類の非感光性有機酸銀、該有機酸銀の還元剤およびバインダーを含有する有機酸銀層を少なくとも 1 層有する熱現像画像記録材料において、該有機酸銀層塗布面側または該有機酸銀層塗布面と支持体に対して反対側の少なくとも一方面に、ガラス転移温度が 20℃以上 70℃未満のポリマーラテックスを含有する最外保護層を有し、該最外保護層が熱現像と同時に耐水性保護層となることを特徴とする熱現像画像記録材料。

【請求項 2】 前記最外保護層が水溶性ポリマーとポリマーラテックスを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 3】 前記ポリマーラテックスが前記最外保護層の総バインダー量に対して 65～94 重量%含まれることを特徴とする請求項 2 に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 4】 支持体の一方面上に少なくとも 1 種類の非感光性有機酸銀、該有機酸銀の還元剤およびバインダーを含有する有機酸銀層を少なくとも 1 層有する熱現像画像記録材料において、該有機酸銀層塗布面側または該有機酸銀層塗布面と支持体に対して反対側の少なくとも一方面に、水溶性ポリマーとポリマーラテックスを含む最外保護層を有し、該ポリマーラテックスが最外保護層の総バインダー量に対して 65～94 重量%含まれることを特徴とする熱現像画像記録材料。

【請求項 5】 前記ポリマーラテックスのガラス転移温度が 20℃以上 70℃未満であることを特徴とする請求項 4 に記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 6】 前記最外保護層が形成されている面が、前記有機酸銀塗布面側であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の熱現像画像記録材料。

【請求項 7】 前記有機酸銀層と前記最外保護層とを同時重層塗布することにより形成されることを特徴とする請求項 6 に記載の熱現像画像記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱現像画像記録材料に関する。本発明の熱現像画像記録材料は、現像後の耐水性が優れており、環境への悪影響が少ない水系塗布により容易に製造しうるものである。

## 【0002】

【従来の技術】 支持体上に感光層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料が、数多く知られている。その中には、環境保全に寄与し画像形成手段を簡易化できるシステムとして、熱現像により画像を形成する技術がある。近年、写真製版分野においては環境保全や省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれるようになっている。そこで、レーザー・スキャナーまたはレーザー・イメージセッターにより効率的に露光させる

ことができ、かつ高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる写真製版用途の熱現像感光材料に関する技術開発が必要とされている。このような熱現像感光材料によれば、溶液系処理化学薬品を必要としない、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することが可能になる。

【0003】 画像形成材料の中でも、医療用画像は微細な描写が要求されるため、鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0004】 熱現像により画像を形成する方法は、例えば、米国特許第 3,152,904 号明細書、同 3,457,075 号明細書、および D. クロスタボア (K. I. Osterboer) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 9 章、第 279 頁、1989 年) に記載されている。このような熱現像感光材料は、還元可能な非感光性の銀塩 (例えば有機酸銀)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有する。感光材料は常温で安定であるが、露光後に高温 (例えば 80℃以上) に加熱したときに、還元可能な銀塩 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光により形成された潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色になり、非露光領域と対照をなすことから画像の形成がなされる。米国特許第 2,910,377 号明細書、特公昭 43-4924 号公報をはじめとする多くの文献に開示されている。

【0005】 従来から知られている熱現像感光材料は、ケトン類などの有機溶剤を溶媒とする塗布液を塗布することにより画像形成層を形成しているものが多い。有機溶剤を溶媒として用いることは、製造工程で人体へ悪影響が及ぶだけでなく、環境問題を引き起こす要因となる。加えて、溶剤の回収のためのコストが非常に高くなり、さらに、多層同時重層塗布などによる製造の効率化がしにくく、コスト上も不利である。そこで、水を溶媒とする塗布液を用いて画像形成層を形成する方法が提案されている。

【0006】 しかしながら、水系塗布を用いた特開平 1

1-119375号公報などに記載のゼラチンを表面保護層に用いた熱現像画像記録材料においては、熱現像後の耐水性が十分ではない。また特開平11-282123号公報などに記載のポリマーラテックスを主成分とした表面保護層を有する熱現像画像記録材料においては、熱現像後の耐水性は良好であるが、高速同時重層塗布した場合の塗布面状が十分でなく、改善が要望されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明が解決しようとする第一の課題は、現像後に耐水性の優れた熱現像画像記録材料を提供することにある。さらに第二の課題は、環境への悪影響の少ない水系塗布により、良好な性能を有する熱現像画像記録材料を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の材料を特定の割合で含む保護層を表面に形成することにより所期の効果を有する優れた熱現像画像記録材料を得ることができることを見出し、本発明を提供するに至った。すなわち本発明は、支持体の一方面上に少なくとも1種類の非感光性有機酸銀、該有機酸銀の還元剤およびバインダーを含有する有機酸銀層を少なくとも1層有する熱現像画像記録材料において、該有機酸銀層塗布面側または該有機酸銀層塗布面と支持体に対して反対側の少なくとも一方面に、ガラス転移温度が20℃以上70℃未満のポリマーラテックスを含有する最外保護層を有し、該最外保護層が熱現像と同時に耐水性保護層となることを特徴とする熱現像画像記録材料を提供する。この熱現像画像記録材料は、最外保護層が水溶性ポリマーとポリマーラテックスを含むことが好ましい。また、ポリマーラテックスは最外保護層の総バインダー量に対して65～94重量%含まれることが好ましい。本発明はまた、支持体の一方面上に少なくとも1種類の非感光性有機酸銀、該有機酸銀の還元剤およびバインダーを含有する有機酸銀層を少なくとも1層有する熱現像画像記録材料において、該有機酸銀層塗布面側または該有機酸銀層塗布面と支持体に対して反対側の少なくとも一方面に、水溶性ポリマーとポリマーラテックスを含む最外保護層を有し、該ポリマーラテックスが最外保護層の総バインダー量に対して65～94重量%含まれることを特徴とする熱現像画像記録材料も提供する。この熱現像画像記録材料は、ポリマーラテックスのガラス転移温度が20℃以上70℃未満であることが好ましい。本発明の熱現像画像記録材料は、最外保護層が形成されている面が有機酸銀塗布面側であることが好ましい。このとき、有機酸銀層と前記最外保護層とを同時重層塗布することにより形成されることが好ましい。なお、本明細書に置いて、「～」はその前後に記載される数値を最小値および最大値として含

む範囲である。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の熱現像画像記録材料について詳細に説明する。本発明の熱現像画像記録材料は、支持体の一方面上に、非感光性有機酸銀、該有機酸銀の還元剤およびバインダーを含有する有機酸銀層を有する。本発明の熱現像画像記録材料は、前記有機酸銀層が感熱記録層となる感熱記録材料と、有機酸銀層がさらに感光性ハロゲン化銀を含み感光層となる熱現像感光材料とを含む。

【0010】本発明の熱現像画像記録材料は、片面または両面に、熱現像によって耐水性が向上する最外保護層を有することを特徴とする。最外保護層は、具体的には、水溶性ポリマーとポリマーラテックスを含むものである。最外保護層に含まれるポリマーラテックスはガラス転移温度が20℃以上70℃未満であり、かつ該ポリマーラテックスの含有量は最外保護層の総バインダー量の65～94重量%である。このような条件を満たす最外保護層を形成することにより、熱現像により耐水性が向上し、ブロッキング性が優れた熱現像画像記録材料を提供することができる。

【0011】最外保護層の耐水性は、熱現像画像記録材料の表面に水を滴らし、25℃で1分放置した後の記録材料の厚さの増加分、すなわち膨潤量で評価することができる。ここでは、膨潤量が小さいほど耐水性が良いことを示す。本明細書において「最外保護層が熱現像と同時に耐水性保護層になる」とは、この膨潤量が熱現像前よりも熱現像後の方が小さくて、熱現像後の膨潤量が2μm以下であることをいう。熱現像後の膨潤量は、より好ましくは1.5μm以下であり、さらに好ましくは1μm以下である。

【0012】本発明の熱現像画像記録材料の最外保護層に用いる水溶性ポリマーとしては、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリアクリルアミド、水溶性(メタ)アクリルポリマー、水溶性糖類ポリマーなどを用いることができ、好ましくは、PVA、水溶性糖類ポリマーが用いられる。PVAとしては、けん化度80～99%、重合度200～5000の、通常の市販PVA、種々の変性ポリビニルアルコール(アルキル変性PVA、アニオン変性PVA、シラン変性PVA、チオール変性PVA、疎水基変性PVA等)などを用いることができる。水溶性糖類ポリマーとしては、水溶性でんぷん、デキストラン、ペクチン、寒天、マンナン、ゼンタン、カラギナン、プルラン、アルギン酸、水溶性セルロース誘導体(メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース)などを用いることができる。本発明の熱現像画像記録材料の最外保護層において、水溶性ポリマーの含有量は最外保護層の総バインダー量の6～35重量%であることが好ましく、より好ましくは10

～30重量%である。

【0013】本発明の熱現像画像記録材料の最外保護層に用いるポリマーラテックスとしては、例えば、メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーのラテックスなどを挙げることができる。

【0014】本発明の熱現像画像記録材料の最外保護層に用いるポリマーラテックスは、ガラス転移温度( $T_g$ )が20℃以上70℃未満であることが好ましく、より好ましくは20℃以上60℃未満である。ポリマーラテックスの $T_g$ が低すぎると、重ねて保存したときに接着故障を起こしやすく、また $T_g$ が高すぎると、熱現像後においても耐水性が発現されにくい傾向がある。

【0015】本発明の熱現像画像記録材料の最外保護層において、ポリマーラテックスの含有量は最外保護層の総バインダーの65～94重量%であることが好ましく、より好ましくは70～90重量%である。ポリマーラテックスの含有量が大きいくほど耐水性の発現には好ましいが、含有量が大きすぎると、乾燥の過程で表面の皮張りが起きやすく、レチ、しわ、ひび割れなどの塗布故障が発生し、塗布液粘度の調節もしにくくなる傾向がある。一方、ポリマーラテックスの含有量が小さすぎると、熱現像後においても耐水性が発現しにくい傾向がある。

【0016】本発明の熱現像画像記録材料の最外保護層において、水溶性ポリマーおよびポリマーラテックスの塗布量は、両者の合計で、最外保護層当たり0.3～4.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは0.3～2.0g/m<sup>2</sup>である。

【0017】保護層は必要に応じて2層以上にすることができる。例えば、保護層を2層にし、有機酸銀層に近い側に、水溶性ポリマー乳化分散物および/または疎水性ポリマーラテックスを添加した塗布液から形成された層を設けることにより、密着を改良することができる。また、有機酸銀層に近い側の層の塗布液のpHを下げ、表面側の層の塗布液のpHを3.8よりも高くすることで、画質性能と製造適性の両立をはかることができるなど、現像に関与する添加剤、膜面pH調節剤、帯電調整剤、紫外線吸収剤、滑り剤や、硬膜剤の添加層を選ぶことにより、塗布性、製造適性と画質性能とが両立できるように設計することができる。

【0018】本発明において、最外保護層には、耐ブロッキング性や搬送性改良のためにマツト剤を添加するこ

とができる。なお、最外保護層として機能する層、または外表面に近い層に添加することもできる。マツト剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0126～0127に記載されている。マツト剤の使用量は記録材料1m<sup>2</sup>当たり、1～400mg/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは5～300mg/m<sup>2</sup>である。有機酸銀層側のマツト度は星屑故障が生じなければいかなるようでも良いが、ベック平滑度が30～2000秒であることが好ましく、より好ましくは40～1500秒である。バック面のマツト度は、ベック平滑度が10～1200秒であることが好ましく、より好ましくは20～800秒であり、さらに好ましくは40～500秒である。

【0019】本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号公報の段落番号0128～0130に記載されている。

【0020】本発明に用いられる非感光性有機酸銀は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80℃あるいはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機酸銀は、還元可能な銀イオン源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機酸銀については、特開平10-62899号公報の段落番号0048～0049、欧州特許公開EP0803763A1号公報の第18ページ第24行～第19ページ第37行に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10～30、好ましくは15～28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機酸銀の好ましい例としては、ペヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを挙げることができる。有機酸銀は所望の量で利用できるが、銀量として0.1～5g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは1～3g/m<sup>2</sup>である。

【0021】本発明に用いられる非感光性有機酸銀の形状は特に制限はないが、本発明においてはりん片状の有機酸銀が好ましい。本明細書において、りん片状の有機酸銀とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短い方からa、b、cとした(cはbと同じであってもよい。)とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b/a$$

このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x(平均)としたとき、x(平均)≥1.5の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは30≥x(平均)≥1.5、より好ましくは20≥x(平均)≥2.0である。ちなみに針状とは1≤x(平均)<1.5である。

【0022】りん片状粒子において、aはbとcを辺と

する面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができ、 $a$ の平均は $0.01 \sim 0.23 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.20 \mu\text{m}$ がより好ましい。 $c/b$ の平均は、好ましくは $1 \sim 6$ 、より好ましくは $1.05 \sim 4$ 、さらに好ましくは $1.1 \sim 3$ 、特に好ましくは $1.1 \sim 2$ である。

【0023】有機酸銀の粒子サイズ（体積加重平均直径）は、例えば液中に分散した固体微粒子分散物にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより求められる。平均粒子サイズは $0.05 \sim 10.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である。

【0024】非感光性有機酸銀の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは、短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が、好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは50%以下の場合である。単分散性を測定する別の方法として、有機酸銀の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは50%以下である。

【0025】本発明に用いられる非感光性有機酸銀は、上記に例示した有機酸のアルカリ金属塩（Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる）溶液または懸濁液と、硝酸銀などの水溶性銀塩とを反応させることによって調製される。有機酸アルカリ金属塩は、有機酸をアルカリ処理することによって得られる。有機酸銀の調製は、任意の好適な容器中で回分式または連続式で行うことができる。反応容器中の攪拌は粒子の要求される特性によって任意の攪拌方法で攪拌することができる。有機酸銀の調製法としては、有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液の入った反応容器に水溶性銀塩水溶液を徐々にまたは急激に添加する方法、水溶性銀塩水溶液の入った反応容器に予め調製した有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液を徐々にまたは急激に添加する方法、予め調製した水溶性銀塩水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法のいずれもが好ましく用いることができる。

【0026】水溶性銀塩水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は、調製する有機酸銀の粒子サイズ制御のため、任意の濃度のものを用いることができ、また任意の添加速度で添加することができる。水溶性銀塩水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液の添加方法としては、添加速度一定で添加する方法、任意の時間関数による加速添加法あるいは減速添加法で添加することができる。また反応液に対し、液面に添加してもよく、また液中に添加してもよい。予め調製した水溶性銀塩水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または

懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法の場合には、水溶性銀塩水溶液あるいは有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液のいずれかを先行させて添加することもできるが、水溶性銀塩水溶液を先行させて添加することが好ましい。先行度としては総添加量の $0 \sim 50$ 容量%が好ましく、 $0 \sim 25$ 容量%が特に好ましい。また特開平9-127643号公報等に記載のように、反応中の反応液のpHないしは銀電位を制御しながら添加する方法も好ましく用いることができる。

【0027】添加される水溶性銀塩水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は、有機酸銀の要求される特性によりpHを調製することができる。pH調製のために任意の酸やアルカリを添加することができる。また、粒子の要求される特性により、例えば調製する有機酸銀の粒子サイズを制御するため、反応容器中の温度を任意に設定することができるが、添加される水溶性銀塩水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液も任意の温度に調製することができる。有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は液の流動性を確保するために、 $50^\circ\text{C}$ 以上に加熱保温することが好ましい。

【0028】本発明に用いられる非感光性有機酸銀は、第3アルコールの存在下で調製されることが好ましい。第3アルコールは総炭素数15以下のものが好ましく、10以下が特に好ましい。好ましい第3アルコールの例としては、tert-ブタノール等が挙げられる。第3アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでもよいが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。第3アルコールの使用量は有機酸銀調製時の溶媒としての水に対して重量比で $0.01 \sim 10$ の範囲で任意に使用することができるが、 $0.03 \sim 1$ の範囲が好ましい。

【0029】本発明において好ましいりん片状の有機酸銀は、水溶性銀塩、好ましくは硝酸銀の水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液とを反応容器内で反応させる（反応容器内の液に有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液を添加する工程を含む）際に、反応容器内の液と添加する有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液との温度差を、 $20 \sim 85^\circ\text{C}$ として製造されることが好ましく、より好ましくは $30 \sim 80^\circ\text{C}$ として製造される。この場合、有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度の方が高いことが好ましい。反応容器に添加する際の水溶性銀塩の水溶液の温度は、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ が好ましく、 $5 \sim 30^\circ\text{C}$ がより好ましく、水溶性銀塩の水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液を同時添加する場合は、 $5 \sim 15^\circ\text{C}$ が最も好ましい。有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度は、有機酸アルカリ金属塩の結晶化、固化を避ける目的で、 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $60 \sim 85^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $65 \sim 85^\circ\text{C}$

℃である。また、反応温度を上記範囲内に一定にコントロールすることが好ましい。

【0030】このような温度差を有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液を添加する間維持することによって、高温の有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液が反応容器で急冷されて微結晶状に析出する速度と、水溶性銀塩との反応で有機酸銀塩化する速度が好ましく制御され、有機酸銀塩の結晶形態、結晶サイズ、結晶サイズ分布を好ましく制御することができる。同時に熱現像画像記録材料、特に熱現像感光材料としての性能をより向上させることができる。

【0031】反応容器内の液は、好ましくは、先行して入れた水溶性銀塩水溶液であり、水溶性銀塩水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液とをはじめてから同時に添加する場合は、水または水と第3アルコールとの混合溶媒である。水溶性銀塩水溶液を先行して入れる場合に、水または水と第3アルコールとの混合溶媒をあらかじめ反応容器内に入れておいてもよい。

【0032】水溶性銀塩としては硝酸銀が好ましく、水溶液中の水溶性銀塩濃度は、 $0.03 \sim 6.5 \text{ mol/l}$ が好ましく、より好ましくは、 $0.1 \sim 5 \text{ mol/l}$ である。水溶液のpHは2～6が好ましく、より好ましくはpH3.5～6である。水溶性銀塩の水溶液には、炭素数4～6の第3アルコールが含まれていてもよく、その場合の含有量は、水溶性銀塩水溶液の全体積に対して70容量%以下であり、好ましくは50容量%以下である。

【0033】有機酸アルカリ金属塩のアルカリ金属は、具体的にはNa、Kである。有機酸アルカリ金属塩は、有機酸にNaOHまたはKOHを添加することにより調製される。このとき、アルカリの量を有機酸の等量以下にして、未反応の有機酸を残存させることが好ましい。この場合の残存有機酸量は、全有機酸1molに対し3～50mol%であり、好ましくは3～30mol%である。また、アルカリを所望の量以上に添加した後に、硝酸、硫酸等の酸を添加し、余剰のアルカリ分を中和させることで調製してもよい。

【0034】有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液は、液の均一性を得るため、炭素数4～6の第3アルコールと水との混合溶媒を溶媒とすることが好ましい。炭素数がこれを越えると水との相溶性が無く好ましくない。炭素数4～6の第3アルコールの中でも、最も水との相溶性のあるtert-ブタノールが最も好ましい。第3アルコール以外の他のアルコールは還元性を有し、有機酸銀形成時に弊害を生じるため先に述べたように好ましくない。有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液に併用される第3アルコール量は、この第3アルコール水溶液中の水分の体積に対し、3～70容量%であり、好ましくは5～50容量%である。

【0035】有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水

溶液における有機酸アルカリ金属塩の濃度は、7～50重量%であり、好ましくは7～45重量%であり、さらに好ましくは10～40重量%である。

・【0036】水溶性銀塩の水溶液、有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液、または反応容器内の液には、例えば特開昭62-65035号公報の一般式

(1)の化合物、特開昭62-150240号公報等に記載の水溶性基含有Nヘテロ環化合物、特開昭50-101019号公報等に記載の無機過酸化物、特開昭51-78319号公報等に記載のイオウ化合物、特開昭57-643号公報等に記載のジスルフィド化合物、および過酸化水素などを添加することができる。

【0037】本発明に好ましく用いられる有機酸銀塩は、水溶性銀塩の水溶液が先に反応容器に全量存在する水溶液中に、有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液をシングル添加する方法か、または、水溶性銀塩の水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液を、反応容器に同時に添加する時期が存在する方法（同時添加法）によって製造される。本発明においては、有機酸銀塩の平均粒子サイズをコントロールし、分布を狭くする点で後者の同時に添加する方法が好ましい。その場合、総添加量の30容量%以上を同時に添加することが好ましく、より好ましくは50～75容量%を同時に添加する。いずれかを先行して添加する場合は水溶性銀塩の水溶液を先行させる方が好ましい。

【0038】いずれの場合においても、反応容器中の液（先行して添加された水溶性銀塩の水溶液、または先行して水溶性銀塩の水溶液を添加しない場合には、あらかじめ反応容器中に入れられている溶媒）の温度は、好ましくは5～75℃、より好ましくは5～60℃、最も好ましくは10～50℃である。反応の全行程にわたって前記温度から選ばれるある一定の温度にコントロールされることが好ましいが、前記温度範囲内でいくつかの温度パターンでコントロールすることも好ましい。

【0039】有機酸アルカリ金属の第3アルコール水溶液、水溶性銀塩の水溶液、または反応液には、水性媒体に可溶な分散助剤を添加することができる。分散助剤としては、形成した有機酸銀塩を分散可能なものであればいずれのものでもよい。具体的な例は、後述の有機酸銀塩の分散助剤の記載に準じる。

【0040】非感光性有機酸銀の調製においては、銀塩形成後に脱塩・脱水工程を行うことが好ましい。その方法は特に制限はなく、周知・慣用の手段を用いることができる。例えば、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法、また、遠心分離沈降による上澄み除去等も好ましく用いられる。脱塩・脱水は1回でもよいし、複数繰り返してもよい。水の添加および除去を連続的に行ってもよいし、個別に行ってもよい。脱塩・脱水は最終的に脱水された水の伝導度が好ましくは $300 \mu\text{S/cm}$ 以下、より好ま



しくは $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、最も好ましくは $60\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になる程度に行う。この場合の伝導度の下限に特に制限はないが、通常 $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度である。

【0041】熱現像画像記録材料、特に熱現像感光材料の塗布面状を良好にするためには、有機酸銀塩の水分散物を得、これを高圧で高速流に変換し、その後圧力降下することによって再分散し、微細水分散物とすることが好ましい。この場合の分散媒は水のみであることが好ましいが、20重量%以下であれば有機溶媒を含んでいてもよい。有機酸銀を微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段（例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、パンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル）を用い、機械的に分散することができる。

【0042】非感光性有機酸銀の分散時に感光性銀塩が共存すると、カブリが上昇し感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことが好ましい。本発明において、非感光性有機酸銀の水分散液中の感光性銀塩量は、有機酸銀塩 $1\text{mol}$ に対し $0.1\text{mol}\%$ 以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。高 $\text{S}/\text{N}$ で、粒子サイズが小さく、凝集のない均一な有機酸銀固体分散物を得るためには、画像形成媒体である有機酸銀粒子の破損や高温化を生じさせない範囲で、大きな力を均一に与えることが好ましい。そのためには有機酸銀および分散剤水溶液からなる水分散物を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法が好ましい。

【0043】上記のような再分散法を実施するのに用いられる分散装置およびその技術については、例えば「分散系レオロジーと分散化技術」（梶内俊夫、薄井洋基著、1991、信山社出版（株）、p357~403）、「化学工学の進歩 第24集」（社団法人 化学工学会東海支部 編、1990、槇書店、p184~185）、特開昭59-49832号公報、米国特許第4,533,254号明細書、特開平8-137044号公報、同8-238848号公報、同2-261525号公報、同1-94933号公報等に詳しいが、本発明での再分散法は、少なくとも有機酸銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

【0044】高圧ホモジナイザーについては、一般には（a）分散質が狭間隙（ $75\mu\text{m}\sim 350\mu\text{m}$ 程度）を高圧、高速で通過する際に生じる「せん断力」、（b）高圧化の狭い空間で液-液衝突、あるいは壁面衝突させるときに生じる衝撃力は変化させずにその後の圧力降下

によるキャピテーション力をさらに強くし、均一で効率の良い分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では、高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。上記液-液衝突としては、マイクロフルイダイザーのY型チャンバー、特開平8-103642号公報に記載のような球形型の逆止弁を利用した球形チャンバーなどが挙げられ、液-壁面衝突としては、マイクロフルイダイザーのZ型チャンバー等が挙げられる。使用圧力は一般には $100\sim 600\text{kg}/\text{cm}^2$ 、流速は数 $\text{m}\sim 30\text{m}/\text{秒}$ の範囲であり、分散効率を上げるために高速流部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したものも考案されている。このような装置の代表例としてゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社製のマイクロフルイダイザー、みづほ工業（株）製のマイクロフルイダイザー、特殊機化工業（株）製のナノマイザー等が挙げられる。特開平8-238848号公報、同8-103642号公報、米国特許第4,533,254号明細書にも記載されている。

【0045】非感光性有機酸銀は、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって、所望の粒子サイズに分散することができるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が $200\sim 600\text{m}/\text{秒}$ 、圧力降下時の差圧が $900\sim 3000\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲が好ましく、より好ましくは流速 $300\sim 600\text{m}/\text{秒}$ 、圧力降下時の差圧 $1500\sim 3000\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲である。分散処理回数は必要に応じて選択できる。通常は1~10回の範囲が選ばれるが、生産性の観点で1~3回程度が選ばれる。高圧下でこのような水分散液を高温にすることは、分散性・写真性の観点で好ましくなく、 $90^\circ\text{C}$ を越えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなるとともに、カブリが高くなる傾向がある。従って、前記の高圧、高速流に変換する前の工程もしくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれら両工程に冷却装置を含み、このような水分散の温度が冷却工程により $5^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ の範囲に保たれていることが好ましく、さらに好ましくは $5^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ の範囲、特に $5^\circ\text{C}\sim 65^\circ\text{C}$ の範囲に保たれていることが好ましい。特に、 $1500\sim 3000\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲の高圧での分散時には、前記の冷却工程を設置することが有効である。冷却装置は、その所要熱交換量に応じて、2重管や3重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質などの好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、 $20^\circ\text{C}$ の井水や冷凍機で処理した $5\sim 10^\circ\text{C}$ の冷水、また、必要に応じて $-30^\circ\text{C}$ のエチ

10

30

40

50

レングリコール／水等の冷媒を使用することができる。

【0046】非感光性有機酸銀を分散剤を使用して固体微粒子化するには、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号公報、国際公開WO88/04794号公報などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号公報に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、あるいはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0047】分散助剤は、分散前に有機酸銀の粉末またはウェットケーキ状態の有機酸銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのが一般的な方法であるが、予め有機酸銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機酸銀粉末またはウェットケーキとしてもよい。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしてもよい。機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させてもよい。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機酸溶媒を使用してもよく、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0048】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。有機酸銀の調製法で調製された有機酸銀は、水溶媒中で分散された後、感光性銀塩水溶液と混合して感光性画像形成媒体塗布液として供給されることが好ましい。

【0049】分散操作に先だって、原料液は、粗分散（予備分散）される。粗分散する手段としては公知の分散手段（例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、パンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ピーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル）を用いることができる。機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させてもよい。このとき、粗分散に用いる溶媒として有

機溶媒を使用してもよく、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0050】本発明において、感光性銀塩を用いる場合、感光性銀塩水溶液は、有機酸銀が微細分散された後に混合され、感光性画像形成媒体塗布液を製造する。このような塗布液を用いて熱現像画像記録材料を作製するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像画像記録材料が得られる。これに対し、高圧、高速流に変換して分散する時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下する。また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる。一方、感光性銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機酸銀の一部を感光性銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下する。

【0051】上記において、高圧、高速化に変換して分散される水分散液は、実質的に感光性銀塩を含まないのであり、その含有量は非感光性の有機酸銀に対して0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0052】本発明において好ましく用いられる有機酸銀固体微粒子分散物は、少なくとも有機酸銀と水から成るものである。有機酸銀と水との割合は特に限定されるものではないが、有機酸銀の全体に占める割合は5～50重量%であることが好ましく、特に10～30重量%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機酸銀に対して1～30重量%、特に3～15重量%の範囲が好ましい。

【0053】本発明において有機酸銀水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機酸銀と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機酸銀に対する感光性銀塩の割合は1～30モル%の範囲が好ましく、さらに3～20モル%、特に5～15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機酸銀水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0054】本発明の熱現像画像記録材料は、有機酸銀層中に有機酸銀の還元剤を含む。有機酸銀のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質である。還元剤の具体例は、特開平11-65021号公報の段落番号0043～0045や、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されている。本発明においては特にビスフェノール類還元剤、例えば、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン)が好ましい。還元剤の添加量は0.01～5.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1～3.0g/m<sup>2</sup>であることが

10

20

30

40

50

より好ましく、有機酸銀層を有する面の銀1モルに対しては5~50%モル含まれることが好ましく、10~40モル%含まれることがさらに好ましい。

【0055】還元剤は、溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有させ、熱現像画像記録材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置の異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【0056】本発明の熱現像画像記録材料の有機酸銀層に用いられるバインダーとしては、水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、固体ポリマーの微粒子が分散しているラテックス、乳化分散したもの、ミセル分散したもの、ポリマー分子、特に分子中に親水性部位を持ったポリマー分子が分子状態で分散しているものなどがあり、いずれも好ましいが、特にポリマーラテックスが好ましい。

【0057】本発明に用いられるバインダーの好ましい例として、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂（例えばSBR樹脂）、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の疎水性ポリマーが挙げられる。ポリマーとしては、直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよく、また、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000~10000000であり、好ましくは10000~2000000である。分子量が小さすぎるものは有機酸銀層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0058】好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げる事ができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は重量%、分子量は数平均分子量である。

P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA

(3) -のラテックス(分子量37000)

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St

(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000)

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(分子量45000)

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)

P-5;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(分子量120000)

P-6;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(分子量108000)

P-7;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(分子量150000)

P-8;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(分子量280000)

P-9;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)

P-10;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)

P-11;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)

P-12;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)-のラテックス(分子量130000)

P-13;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)-のラテックス(分子量33000)

【0059】上記構造の略号は以下のモノマーを表す。

MMA;メチルメタクリレート、EA;エチルアクリレート、MAA;メタクリル酸、2EHA;2エチルヘキシルアクリレート、St;スチレン、Bu;ブタジエン、AA;アクリル酸、DVB;ジビニルベンゼン、VC;塩化ビニル、AN;アクリロニトリル、VDC;塩化ビニリデン、Et;エチレン、IA;イタコン酸。

【0060】以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル樹脂の例としては、セビアンA-4635、46583、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811、814、821、820、857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリエステル樹脂の例としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリウレタン樹脂の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム系樹脂の例としては、LACSTAR7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼ

オン(株)製)など、塩化ビニル樹脂の例としては、G351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂の例としては、L502、L513

(以上旭化成工業(株)製)など、オレフィン樹脂の例としては、ケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。

【0061】これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。本発明にバインダーとして用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99重量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

【0062】有機酸銀層のバインダーの量は、0.2~30g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは1~15g/m<sup>2</sup>である。有機酸銀層のバインダー/有機酸銀の重量比は1/10~10/1であることが好ましく、より好ましくは1/5~4/1である。有機酸銀層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀を含有する感光性層であり、この場合、バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400~5であることが好ましく、より好ましくは200~10である。

【0063】本発明の熱現像画像記録材料においては、有機酸銀含有層が溶媒の30重量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機酸銀含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能で、特に25℃相対湿度60%での平衡含水率が2重量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0064】ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水、または水に70重量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0065】また「25℃相対湿度60%における平衡含水率」とは、25℃相対湿度60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すことができる。

25℃相対湿度60%における平衡含水率 =  $\{(W1 - W0) / W0\} \times 100$  (重量%)

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。本発明に用いられるバインダーポリマーの25℃相対湿度60%における平衡含水率は2重量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01~1.5重量%、さらに好ましくは0.02~1重量%である。

【0066】本発明において、有機酸銀層は、水を30重量%以上含む水系溶媒(ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す)を用いた塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。塗布液の水系溶媒の水含有率は、50重量%以上が好ましく、より好ましくは70重量%以上である。水系溶媒の水以外の成分としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いることができる。好ましい溶媒組成の例としては、水/他、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などが挙げられる(数値は重量%を表す)。

【0067】本発明の熱現像画像記録材料は、感光性ハロゲン化銀を含有することが好ましい。本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0068】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物およびハロゲン供給化

合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機酸銀と混合する方法を用いる。

【0069】感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく、具体的には $0.20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\sim 0.15\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.02\sim 0.12\mu\text{m}$ である。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合、その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいい、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0070】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い $\{100\}$ 面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましい。ミラー指数 $\{100\}$ 面の比率は増感色素の吸着における $\{111\}$ 面と $\{100\}$ 面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0071】感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属または金属錯体を含有することが好ましい。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として、好ましくは、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1\times 10^{-5}$ モル～ $1\times 10^{-3}$ モルの範囲である。これらの金属錯体については特開平11-65021号公報の段落番号0018～0024に記載されている。

【0072】本発明においては、その中でもハロゲン化銀粒子中にイリジウム化合物を含有させることが好ましい。イリジウム化合物としては、例えば、ヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、Na

Br等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりに、ハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。これらイリジウム化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり $1\times 10^{-6}$ モル～ $1\times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましく、 $1\times 10^{-7}$ モル～ $5\times 10^{-4}$ モルの範囲がより好ましい。

【0073】さらにハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、脱塩法、化学増感法については、特開平11-84574号公報の段落番号0046～0050、特開平11-65021号公報の段落番号0025～0031に記載されている。

【0074】本発明の熱現像画像記録材料に用いられる感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）を併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.21logE以上の差を持たせることが好ましい。

【0075】感光性ハロゲン化銀の添加量は、熱現像画像記録材料 $1\text{m}^2$ 当たりの塗布銀量で示して、 $0.03\sim 0.6\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $0.05\sim 0.4\text{g}/\text{m}^2$ であり、さらに好ましくは $0.1\sim 0.4\text{g}/\text{m}^2$ である。また、有機酸銀1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀 $0.01\sim 0.5$ モルが好ましく、より好ましくは $0.02\sim 0.3$ モルであり、さらに好ましくは $0.03\sim 0.25$ モルである。

【0076】別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機酸銀の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機酸銀を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機酸銀の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機酸銀を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0077】本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前にであるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平

均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や、N. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0078】本発明の熱現像画像記録材料の有機酸銀層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機酸銀層の全バインダーの30重量%以下が好ましく、より好ましくは20重量%以下である。

【0079】本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。本発明に適用できる界面活性剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0132、溶剤については同公報の段落番号0133に記載されている。

【0080】本発明の有機酸銀層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としてはT. H. James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977年刊)77~87頁に記載の各方法があり、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許第4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許第4,791,042号明細書などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0081】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の最外保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0082】本発明に適用できる増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素および添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103~0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化

合物、欧州特許公開第0803764A1号の第19頁第38行~第20頁第35行に記載されている。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。

【0083】本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は特開平10-62899号公報の段落番号0070、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第20頁第57行~第21頁第7行に記載の特許のものが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号0111~0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特開平10-339934号公報の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物(具体的にはトリプロモメチルナフチルスルホン、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリプロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)フェニル)スルホン等)が好ましい。

【0084】カブリ防止剤を熱現像画像記録材料に含有させる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報の段落番号0113の水銀(II)塩、同公報の段落番号0114の安息香酸類が挙げられる。

【0085】本発明の熱現像画像記録材料は、カブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有してもよい。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報の記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号公報に記載の化合物、特開昭60-153039号公報に記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は記録材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては有機酸銀層を有する面の層に添加することが好ましく、有機酸銀層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機酸銀層に添加する場合は有機酸銀調製時から塗布液調製のいかなる工程でもよいが、有機酸銀調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6} \sim 2$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 0.5$ モルがさらに好ましい。

【0086】本発明においては、現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有

10

20

30

40

50

させることができる。具体例は、特開平10-62899号公報の段落番号0067~0069、特開平10-186572号公報の一般式(I)で表される化合物、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第20頁第36~56行に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0087】本発明では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号公報の段落番号0054~0055、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第21頁第23~48行に記載されており、特に、フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体）；フタラジン類とフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸誘導体の組合せが好ましい。色調剤は、有機酸銀層側の最外保護層やその下の層、有機酸銀層等に含有させることができる。

【0088】本発明の有機酸銀層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤については、同公報段落番号0118、特願平11-91652号公報記載の一般式(III)~(V)の化合物（具体的化合物：化21~化24）、硬調化促進剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0102に記載されている。

【0089】本発明において、有機酸銀層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。これらについては国際公開WO98/36322号公報に詳細に記載されている。好ましい染料および顔料としては、アントラキノン染料、アゾメチン染料、インドアニリン染料、アゾ染料、アントラキノン系のインダントロン顔料(C. I. Pigment Blue 60など)、フタロシアニン顔料(C. I. Pigment Blue 15等の銅フタロシアニン、C. I. Pigment Blue 16等の無金属フタロシアニンなど)、染付けレーキ顔料系のトリアリアルカルボニル顔料、インジゴ、無機顔料（群青、コバルトブルーなど）が挙げられる。これらの染料や顔料の添加法としては、

溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でもよい。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に記録材料1m<sup>2</sup>当たり1μg~1gの範囲で用いることが好ましい。

【0090】本発明においてはアンチハレーション層を有機酸銀層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123~0124に記載されている。本発明では熱現像画像記録材料の非感光性層に消色染料と塩基プレカーサーとを添加して、非感光性層をフィルター層またはアンチハレーション層として機能させることができる。熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から(1)感光性層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる最外保護層、(2)複数の感光性層の間や感光性層と最外保護層の間に設けられる中間層、(3)感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4)感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、(1)または(2)の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3)または(4)の層として感光材料に設けられる。

【0091】消色染料と塩基プレカーサーを用いる場合には、同一の非感光性層に添加することが好ましい。ただし、隣接する二つの非感光性層に別々に添加してもよい。また、二つの非感光性層の間にバリア層を設けてもよい。消色染料を非感光性層に添加する方法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物あるいはポリマー含浸物を非感光性層の塗布液に添加する方法が採用できる。また、ポリマー媒染剤を用いて非感光性層に染料を添加してもよい。これらの添加方法は、通常の熱現像画像記録材料に染料を添加する方法と同様である。ポリマー含浸物に用いるラテックスについては、米国特許第4,199,363号、西独特許公開第25141274号公報、同2541230号公報、欧州特許公開EP029104号公報および特昭53-41091号公報に記載がある。また、ポリマーを溶解した溶液中に染料を添加する乳化方法については、国際公開WO88/00723号公報に記載がある。

【0092】消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度(吸光度)が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2~2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001~1g/m<sup>2</sup>程度であり、特に好ましくは、0.01~0.2g/m<sup>2</sup>程度である。なお、このように染料を消色すると、光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。



【0093】本発明の熱現像画像記録材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開WO98/36322号公報、欧州特許公開EP803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

【0094】本発明に適用できる支持体については、特開平11-65021号公報段落番号0134、帯電防止または導電層については同公報段落番号0135、カラー画像を得る方法については同公報段落番号0136に記載されている。支持体が透明である場合は、青色染料（例えば、特開平8-240877号公報の実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体の下塗り技術については特開平11-84574号公報、同10-186565号公報等に記載されている。また、帯電防止層若しくは下塗りについては、特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報等の技術を適用することもできる。

【0095】本発明の熱現像画像記録材料は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層の構成は有機酸銀、現像剤およびバインダー、ならびにハロゲン化銀、色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1有機酸銀層（通常は支持体に隣接した層）中に有機酸銀およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一有機酸銀層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各有機酸銀層は、一般に、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、各有機酸銀層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0096】本発明の熱現像画像記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。本発明の熱現像画像記録材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0097】本発明の有機酸銀層塗布液の調製温度は25～65℃が好ましく、より好ましくは30～60℃であり、さらに好ましくは30～55℃である。また、ポリマーラテックス添加直後の有機酸銀層塗布液の温度

を、30～65℃に維持することが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機酸銀が混合されていることが好ましい。

【0098】本発明における有機酸銀含有流体または熱画像形成層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。本発明の粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ、25℃で測定される。ここで、本発明における有機酸銀含有流体もしくは熱画像形成層塗布液は、剪断速度0.1 S<sup>-1</sup>における粘度が300～100,000 mPa・sが好ましく、より好ましくは400～20,000 mPa・sである。また、剪断速度1000 S<sup>-1</sup>においては1～200 mPa・sが好ましく、より好ましくは5～80 mPa・sである。

【0099】チキソトロピー性を発現する系は各種知られており、高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比が大ききこと、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0100】本発明の熱現像画像記録材料の作製において、各層の塗布液はいかなる方法で塗布されてもよい。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Peter M. Schweizer 著“LIQUID FILM COATING”（CHAPMAN & HALL社刊、1997年）399頁～536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b, 1に記載されている。また、所望により同書399頁～536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号公報に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。本発明においては、有機酸銀層と有機酸銀層塗布面側の最外保護層を同時重層塗布することが好ましい。

【0101】本発明の熱現像画像記録材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公開EP803764



A1号公報、同883022A1号公報、国際公開WO 98/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-281637号公報、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号～同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号～同10-197987号公報、同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号～同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報も挙げられる。

【0102】本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で現像されてもよいが、通常イメージワイズに露光した熱現像画像記録材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましく、10～40秒が特に好ましい。

【0103】熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは、特願平9-229684号明細書、同10-177610号明細書に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像画像記録材料を熱現像部で加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像画像記録材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像画像記録材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像画像記録材料が加熱されることでの熱現像画像記録材料の支持体形状の変化を押

さえることもできる。

【0104】本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー(Ar<sup>+</sup>、He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。

【0105】レーザー光はシングルモードレーザーが利用できるが、特開平11-65021号公報の段落番号0140に記載の技術を用いることができる。レーザー出力としては、1mW以上のものが好ましく、10mW以上のものがより好ましく、40mW以上の高出力のものがさらに好ましい。その際、複数のレーザーを合波してもよい。レーザー光の径としてはガウシアンビームの1/e<sup>2</sup>スポットサイズで30～200μm程度とすることができる。露光部および熱現像部を備えたレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。

【0106】本発明の熱現像画像記録材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像画像記録材料として使用されることが好ましい。これらの使用において、形成された黑白画像をもとにして、医療診断用では富士写真フィルム(株)製の複製用フィルムMI-Dupに複製画像を形成したり、印刷用では富士写真フィルム(株)製の返し用フィルムDO-175、PDO-100やオフセット印刷版に画像を形成するためのマスクとして使用できることは言うまでもない。

【0107】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0108】＜実施例1＞

《下塗層を有するポリエチレンテレフタレート(PET)支持体の作製》

(1) PET支持体の作製

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従って、固着粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のポリエチレンテレフタレート(PET)を得た。これをペレット化した後、130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後、T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚さの未延伸フィルムを作製した。これを周速の異なるロールを用いて110℃で3.3倍に縦延伸し、ついでテンターを用いて130℃で

4. 5倍に横延伸した。その後、240℃で20秒間熱固定後、同じ温度で横方向に4%緩和した。その後、センターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4.8kg/cm<sup>2</sup>で巻きとり、厚さ175μmのロール状のPET支持体を得た。

#### 【0109】(2) 表面コロナ処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデル\*

#### (3) 下塗層塗布液の作成

##### (処方1) 有機酸銀層側下塗り層用

高松油脂(株)製ペスレジンA-515GB(30重量%溶液)	234g
ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル	
(平均エチレンオキシド数=8.5)10重量%溶液	21.5g
綜研化学(株)製MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径0.4μm)	0.91g
蒸留水	744ml

#### 【0111】

##### (処方2) バック面第1層用

ブタジエンスチレン共重合体ラテックス	158g
(固形分40重量%、ブタジエン/スチレン重量比=32/68)	
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩	
8重量%水溶液	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1重量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

#### 【0112】

##### (処方3) バック面側第2層用

SnO <sub>2</sub> /SbO	
(9/1重量比、平均粒径0.038μm、17重量%分散物)	168g
ゼラチン(10%水溶液)	89.2g
信越化学(株)製メトロースTC-5(2%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製MP-1000(ポリマー微粒子)	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1重量%水溶液	10ml
NaOH(1%)	6ml
プロキセル(ICI社製)	1ml
蒸留水	721ml

#### 【0113】(4) 下塗り層を有するPET支持体の作製

上記(2)で得たコロナ放電を施したPET支持体の片面に、上記(3)で得た下塗層塗布液処方1を、ワイヤーバーで、ウエット塗布量が6.6ml/m<sup>2</sup>になるように塗布し、180℃で5分間乾燥した。次にこの裏面(バック面)に、下塗層塗布液処方2を、ワイヤーバーでウエット塗布量が5.7ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、さらにその上(バック面)に、下塗り塗布液処方3をワイヤーバーでウエット塗布量が7.7ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で6分間乾燥し、下塗り層を有するPET支持体を作製した。

#### 【0114】《バック面塗布液の調製》

##### (1) ハレーション防止層塗布液の調製

##### (1-1) 塩基プレカーサーの固体微粒子分散液の調製

\*ルを用い、上記(1)で得られたPET支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m<sup>2</sup>の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

#### 【0110】

塩基プレカーサー化合物11を64g、ジフェニルスルホン28g、および花王(株)製界面活性剤デモールN、10gを、蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2μmの、塩基プレカーサーの固体微粒子分散液を得た。

【0115】(1-2) 染料固体微粒子分散液の調製  
シアニン染料化合物13を9.6g、およびP-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して、平均粒子径0.2μmの染料固体微粒子分散液を得た。

##### 【0116】(1-3) ハレーション防止層塗布液の調製

ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記(1)で得た塩基プレカーサーの固体微粒子分散液70g、上記(2)で得た染料固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ6.5 $\mu$ m)1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物14を0.2g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0117】(2)バック面表面保護層塗布液の調製

(2-1)バック面表面保護層塗布液1の調製

容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、tert-オクチルフェノキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩37mg、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度15]0.15g、 $C_8F_{17}SO_3K$ を32mg、 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4SO_3Na$ を64mg、ポリマーラテックスとして、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合重量比5/95)8.8g、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、および水950mlを混合して、バック面表面保護層塗布液1を得た。

【0118】(2-2)バック面表面保護層塗布液2の調製

ポリビニルアルコールPVA-235(クラレ(株)製)の5重量%水溶液240g、メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比59/9/25/5/2、粒子サイズ70nm、ガラス転移温度57℃)ラテックス22重量%液491g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5重量%溶液を6ml、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2重量%水溶液を32ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5重量%水溶液を6ml、カルナバワックスの10重量%水分散物を6.1g、および総量が1160gになるように水を加えて、バック面表面保護層塗布液2を得た。

【0119】(2-3)バック面表面保護層塗布液3の調製

上記(2-2)において、ポリビニルアルコールPVA-235の代わりに、ヒドロキシプロピルセルロースL(日本曹達(株)製)(5重量%水溶液240g)を用

いた以外は同様にして、バック面表面保護層塗布液3を得た。

【0120】《有機酸銀層塗布液1および2の調製》  
＜ハロゲン化銀混合乳剤の調製＞

(1)ハロゲン化銀乳剤1の調製

チタンコートしたステンレス製反応壺に、蒸留水1421ml、1重量%臭化カリウム溶液8.0ml、1N硝酸8.2mlおよびフタル化ゼラチン20gを添加し、攪拌しながら、37℃に液温を保った。硝酸銀37.04gを蒸留水で159mlに希釈した溶液Aと、臭化カリウム32.6gを蒸留水で200mlに希釈した溶液Bを準備した。コントロールダブルジェット法で、pAgを8.1に維持しながら、溶液Aの全量を一定流量で1分間かけて添加した。溶液Bはコントロールダブルジェット法で添加した。その後3.5重量%の過酸化水素水溶液を30ml添加し、さらにベンズイミダゾールの3重量%水溶液を36ml添加した。その後、再び溶液Aを蒸留水で希釈して317.5mlにした溶液A2と、溶液Bに対して銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルの6塩化イリジウム酸3カリウム塩を溶解し、蒸留水で400mlに希釈した溶液B2を用いて、コントロールダブルジェット法で、pAgを8.1に維持しながら、一定流量で溶液A2を10分間かけて全量添加した。溶液B2はコントロールダブルジェット法で添加した。その後、5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールの0.5重量%メタノール溶液を50ml添加し、さらに硝酸銀でpAgを7.5に上げてから1N硫酸を用いてpHを3.8に調製し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン3.5gを加え、1Nの水酸化ナトリウムを添加して、pH6.0、pAg8.2に調製して、ハロゲン化銀分散物を得た。

【0121】得られたハロゲン化銀分散物中の粒子は、平均球相当径0.053 $\mu$ m、球相当径の変動係数18%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、ケベルカムンク法で85%であった。上記分散物を38℃に維持しながら攪拌し、ベンゾイソチアゾリノン0.035g(3.5重量%メタノール溶液で添加)を加え、40分後に分光増感色素Aの固体分散物(ゼラチン水溶液)を銀1モル当たり $5 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後に47℃に昇温し、20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀1モルに対して $3 \times 10^{-3}$ モル加え、さらに2分後にテルル増感剤Bを銀1モル当たり $5 \times 10^{-3}$ モル加えて90分間熟成した。熟成終了間際に、N,N'-ージヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの0.5重量%メタノール溶液5mlを加え、温度を31℃に下げ、フェノキシエタノールの3.5重量%メタノール溶液5ml、5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを銀1モル当たり $7 \times 10^{-3}$ モル、および1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカ

プトー1, 3, 4-トリアゾールを銀1モルに対して  $6.4 \times 10^{-3}$  モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を調製した。

【0122】(2) ハロゲン化銀乳剤2の調製  
上記(1)のハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温37℃を50℃に変更する以外は同様にして、平均球相当径0.08  $\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数が15%の純臭化銀立方体粒子乳剤を調製した。(1)と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。さらに分光増感色素Aの添加量を銀1モル当たり  $4.5 \times 10^{-3}$  モルに変えた以外は(1)と同様にして、ハロゲン化銀乳剤2を調製した。

【0123】(3) ハロゲン化銀乳剤3の調製  
上記(1)のハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温37℃を27℃に変更する以外は同様にして、平均球相当径0.038  $\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数が20%の純臭化銀立方体粒子乳剤を調製した。(1)と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。さらに分光増感色素Aの添加量を銀1モル当たり  $6 \times 10^{-3}$  モルに変えた以外は(1)と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を調製した。

【0124】(4) ハロゲン化銀混合乳剤の調製  
上記(1)～(3)で得た、ハロゲン化銀乳剤1を70重量%、ハロゲン化銀乳剤2を15重量%、ハロゲン化銀乳剤3を15重量%の割合で混合し、ベンゾチアゾリウムヨード1重量%水溶液を銀1モル当たり  $7 \times 10^{-3}$  モル添加し、ハロゲン化銀混合乳剤を調製した。

【0125】<有機酸銀分散物の調製>ヘンケル社製ベヘン酸(製品名Edenor C22-85R)87.6g、蒸留水423ml、5N-NaOH水溶液49.2ml、tert-ブタノール120mlを混合し、75℃で1時間攪拌して反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4gの水溶液206.2ml(pH4.0)を用意し10℃に保温した。蒸留水635mlとtert-ブタノール30mlを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定で、それぞれ62分10秒と60分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を

中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0126】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30  $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして有機酸銀を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で  $a=0.14 \mu\text{m}$ 、 $b=0.4 \mu\text{m}$ 、 $c=0.6 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径0.52  $\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a、b、cは本文の規定)

【0127】乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217)7.4gおよび、水を添加して全体量を385gとして、ホモミキサーで予備分散した。続いて、予備分散液を、分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zイントラクションチャンパー使用)の圧力を1750  $\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、有機酸銀(ベヘン酸銀)分散物を調製した。冷却操作は蛇管式熱交換器をイントラクションチャンパーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0128】<還元剤の25重量%分散物の調製>1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン10kg、変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の20重量%水溶液10kg、および水16kgをよく混合し、スラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)で3時間30分分散した後、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25重量%になるように調製し、還元剤の25重量%分散物を得た。分散物中の還元剤粒子は、メジアン径0.42  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径2.0  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は、孔径10.0  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0129】<メルカプト化合物の10重量%分散物の調製>1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾール5kg、変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20重量%水溶液5kg、および水8.3kgをよく混合し、スラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)で6時間分散した後、水を加えてメルカプト化合物

の濃度が10重量%になるように調製し、メルカプト化合物の10重量%分散物を得た。分散物中のメルカプト化合物粒子は、メジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は、孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径 $10\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過した。

【0130】＜有機ポリハロゲン化合物分散物1の調製＞トリプロモメチルナフチルスルホン5kg、変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポパールMP203）の20重量%水溶液2.5kg、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20重量%水溶液213g、および水10kgをよく混合し、スラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 $0.5\text{mm}$ のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）で5時間分散した後、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 $0.2\text{g}$ および水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20重量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物1を得た。分散物中の有機ポリハロゲン化合物粒子は、メジアン径 $0.36\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物1は、孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0131】＜有機ポリハロゲン化合物分散物2の調製＞上記の有機ポリハロゲン化合物分散物1の調製において、トリプロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリプロモメチル（4-（2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル）フェニル）スルホン5kgを用いて同様に分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25重量%となるように調製して、有機ポリハロゲン化合物分散物2を得た。分散物中の有機ポリハロゲン化合物粒子は、メジアン径 $0.38\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物2は、上記の有機ポリハロゲン化合物分散物1と同様にろ過を行い、収納した。

【0132】＜有機ポリハロゲン化合物分散物3の調製＞上記の有機ポリハロゲン化合物分散物1の調製において、トリプロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリプロモメチルフェニルスルホン5kgを用い、20重量%MP203水溶液の量を5kgとした以外は同様に分散し、この有機ポリハロゲン化合物が30重量%となるように調製して、有機ポリハロゲン化合物分散物3を得た。分散物中の有機ポリハロゲン化合物粒子は、メジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物3は、上記の有機ポリハロゲン化合物分散物1と同様にろ過を行い、収納した。また、収納後、使用までは $10^\circ\text{C}$ 以下で保管した。

【0133】＜フタラジン化合物の5重量%溶液の調製＞変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポパールMP203）8kgを水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20重量%水溶液3.15kgおよび6-イソプロピルフタラジンの70重量%水溶液14.28kgを添加して、6-イソプロピルフタラジンの5重量%溶液を調製した。

【0134】＜顔料の20重量%分散物の調製＞C.

1. Pigment Blue 60を64g、花王（株）製デモールNを6.4g、および水250gをよく混合し、スラリーとした。このスラリーを、平均直径 $0.5\text{mm}$ のジルコニアビーズ800gと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4GサンドグライNDERミル：アイメックス（株）製）で25時間分散し、顔料の20重量%分散物を調製した。得られた分散物中の顔料粒子は、平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0135】＜SBRラテックス1の40重量%水溶液の調製＞下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものを、限外濾過（UF）精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1（ダイセン・メンブレン・システム（株））を用いてイオン伝導度が $1.5\text{mS/cm}$ になるまで希釈精製し、三洋化成（株）製サンデットーBLを0.22重量%になるよう添加した。さらにNaOHと $\text{NH}_4\text{OH}$ を用いて $\text{Na}^+$ イオン： $\text{NH}_4^+$ イオン=1：2.3（モル比）になるように添加し、pH8.4に調整して、SBRラテックス1の40重量%水溶液を調製した。

（SBRラテックス：-St（68）-Bu（29）-AA（3）-のラテックス）平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、濃度45%、 $25^\circ\text{C}$ 相対湿度60%における平衡含水率0.6重量%、イオン伝導度 $4.2\text{mS/cm}$ （イオン伝導度の測定は東亜電波工業（株）製伝導度計CM-30Sを使用し、ラテックス原液（40%）を $25^\circ\text{C}$ で測定）、pH8.2

【0136】＜SBRラテックス2の40重量%水溶液の調製＞上記のSBRラテックス1の40重量%水溶液の調製と同様にUF精製し、三洋化成（株）製サンデットーBLを0.22重量%になるよう添加し、SBRラテックス2の40重量%水溶液としてそのまま使用した。pHは7.2であった。

【0137】＜有機酸銀層塗布液1の調製＞上記で得た、ハロゲン化銀混合乳剤10g、有機酸銀分散物103g、還元剤の25重量%分散物25g、メルカプト化合物の10重量%分散物6.2g、有機ポリハロゲン化合物分散物1、2および3を15：1：3（重量比）で混合した混合物を16.3g、フタラジン化合物の5重量%溶液18ml、顔料の20重量%分散物1.1g、SBRラテックス1の40重量%水溶液106g、およびポリビニルアルコールPVA-205（クラレ（株）

製)の20重量%水溶液5gをよく混合し、有機酸銀層塗布液1を調製し、そのままコーティングダイへ70ml/m<sup>2</sup>となるように送液した。

【0138】得られた有機酸銀層塗布液1の粘度は、東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No. 1ローター、60rpm)で85[mPa・s]であった。また、レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での有機酸銀層塗布液1の粘度は、剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0139】<有機酸銀層塗布液2の調製>上記の有機酸銀層塗布液1の調製において、SBRラテックス1の40重量%水溶液の代わりにSBRラテックス2の40重量%水溶液(106g)を用い、フタラジン化合物の5重量%溶液の代わりにフタラジン化合物の10重量%メタノール溶液16mlを用いた以外は同様にして、有機酸銀層塗布液2を調製し、そのままコーティングダイへ70ml/m<sup>2</sup>となるように送液した。

【0140】《有機酸銀層側中間層塗布液の調製》ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10重量%水溶液772g、顔料の20重量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5重量%液226g、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5重量%水溶液2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20重量%水溶液10.5ml、および水を加えて総量880gとして、中間層塗布液を調製し、10ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。中間層塗布液の粘度は、B型粘度計40℃(No. 1ローター、60rpm)で21[mPa・s]であった。

【0141】《有機酸銀層側表面保護層塗布液1の調製》イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2、ガラス転移温度58℃)ラテックス19重量%液116g、フタル酸の10重量%メタノール溶液23ml、4-メチルフタル酸の10重量%水溶液23ml、1N硫酸28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5重量%水溶液5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソシアゾリノン0.1g、および水を加えて総量を750gとして、表面保護層塗布液1を調製した。塗布直前に4重量%クロムみょうばん26mlをスタチックミキサーで混合し、18.6ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。表面保護層塗布液1の粘度は、B型粘度計40℃(No. 1ローター、60rpm)で17[mPa・s]であった。

m)で17[mPa・s]であった。

【0142】《有機酸銀層側表面保護層塗布液2の調製》ポリビニルアルコールPVA-217(クラレ(株)製)の10重量%水溶液1200g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5重量%溶液6ml、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2重量%水溶液32ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5重量%水溶液6ml、フタル酸の16.6g/容量%メタノール溶液52ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(粒径5.0μm)1.6g、カルナバワックスの10重量%水分散物6.1g、および水を加えて総量を1350gとして、表面保護層塗布液2を調製し、33ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。表面保護層塗布液2の粘度は、B型粘度計40℃(No. 2ローター、60rpm)で108[mPa・s]であった。

【0143】《有機酸銀層側表面保護層塗布液3の調製》上記の有機酸銀層側表面保護層塗布液2の調製において、ポリビニルアルコールPVA-217の代わりにポリビニルアルコールPVA-235(クラレ(株)製)の5重量%水溶液960gを用い、さらにメチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比59/9/25/5/2、粒子サイズ70nm、ガラス転移温度57℃)ラテックス22重量%液330gを加え、水を加えて総量を1400gとした以外は同様にして、表面保護層塗布液3を調製し、34ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。表面保護層塗布液3の粘度は、B型粘度計40℃(No. 2ローター、60rpm)で96[mPa・s]であった。

【0144】《有機酸銀層側表面保護層塗布液4の調製》上記の有機酸銀層側表面保護層塗布液3の調製において、ポリビニルアルコールPVA-235の5重量%水溶液の量を720gとし、ラテックスの22重量%液の量を382gとし、水を加えて総量を1230gとした以外は同様にして、表面保護層塗布液4を調製し、30ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。表面保護層塗布液4の粘度は、B型粘度計40℃(No. 2ローター、60rpm)で125[mPa・s]であった。

【0145】《有機酸銀層側表面保護層塗布液5~7の調製》上記の有機酸銀層側表面保護層塗布液3の調製において、ポリビニルアルコール/ラテックスの比率を2/8、1/9および5/95とした以外は同様にして、それぞれ表面保護層塗布液5、6および7を調製し、塗布に供した。表面保護層塗布液5~7の粘度は、B型粘度計40℃(No. 2ローター、60rpm)でそれぞれ

れ140、159および72 [mPa・s]であった。

【0146】《有機酸銀層側表面保護層塗布液8の調製》上記の有機酸銀層側表面保護層塗布液3の調製において、ポリビニルアルコールPVA-235の5重量%水溶液の量を240gとし、ポリマーラテックスとしてメチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2、ガラス転移温度58℃)ラテックス19重量%液570gを用い、水を加えて総量を1160gとした以外は同様にして、表面保護層塗布液8を調製し、28ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。表面保護層塗布液8の粘度は、B型粘度計40℃(No. 2ローター、60rpm)で125 [mPa・s]であった。

【0147】《有機酸銀層側表面保護層塗布液9~13の調製》上記の有機酸銀層側表面保護層塗布液8の調製において、ラテックスとしてそれぞれ、表面保護層塗布液9:エチルアクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比99/1、ガラス転移温度-28℃)ラテックス20重量%液540g;

表面保護層塗布液10:メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比55/40/5、ガラス転移温度23℃)ラテックス20重量%液540g;

表面保護層塗布液11:メチルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比60/35/5、ガラス転移温度45℃)ラテックス20重量%液540g;

表面保護層塗布液12:メチルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比75/20/5、ガラス転移温度70℃)ラテックス20重量%液540g;および

表面保護層塗布液13:メチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比95/5、ガラス転移温度105℃)ラテックス20重量%液540gを用いた以外は同様にして、表面保護層塗布液9~13を調製し、同様に送液した。

【0148】《有機酸銀層側表面保護層塗布液14の調製》上記の有機酸銀層側表面保護層塗布液3の調製において、ポリビニルアルコールの代わりにヒドロキシプロピルセルロースL(日本曹達(株)製)の5重量%水溶液240gを用い、水を加えて総量を1160gとした以外は同様にして、表面保護層塗布液14を調製し、28ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。

【0149】《有機酸銀層側表面保護層塗布液15の調製》上記の有機酸銀層側表面保護層塗布液14の調製において、フタル酸の16.6g/容量%メタノール溶液の変わりに、フタル酸二アンモニウムの20g/容量%水溶液(52ml)を用いた以外は同様にして、表面保

護層塗布液15を調製し、同様に送液した。

【0150】《有機酸銀層側表面保護層第2層塗布液の調製》イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5重量%液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5重量%溶液3.2ml、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2重量%水溶液32ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5重量%溶液23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7μm)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径6.4μm)21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、1N硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mg、および水を加えて総量を650gとし、クロムみょうばん4重量%およびフタル酸0.67重量%を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合して、表面保護層第2層塗布液を調製し、8.3ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。表面保護層第2層塗布液の粘度は、B型粘度計40℃(No. 1ローター、60rpm)で9 [mPa・s]であった。

【0151】《熱現像画像記録材料の作製》上記で作製した下塗り層を有するPET支持体のバック面側に、上記で調製したハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m<sup>2</sup>となるように、および表1に示すバック面表面保護層塗布液をバインダー塗布量が1.7g/m<sup>2</sup>となるように同時重層塗布し、乾燥して、ハレーション防止バック層を作製した。バック面と反対面の下塗り層上に、表1に示す通り、有機酸銀層塗布液(ハロゲン化銀の塗布銀量0.14g/m<sup>2</sup>)、有機酸銀層側中間層塗布液、有機酸銀層側表面保護層第2層塗布液、有機酸銀層側表面保護層塗布液を、この順番で、スライドビード塗布方式で同時重層塗布し、熱現像画像記録材料101~121を作成した。

【0152】塗布はスピード160m/分で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を0.14~0.28mmに、塗布液の吐出スリット幅に対して塗布幅が左右ともに各0.5mm広がるように調節し、減圧室の圧力を大気圧に対して392Pa低く設定した。その際、支持体は帯電しないようにハンドリングおよび温湿度を制御し、さらに塗布直前にイオン風で除電した。引き続きチリングゾーンでは、乾球温度が18℃、湿球温度が12℃の風を30秒間吹き当てて塗布液を冷却した後、つるまき式の浮上方式の乾燥ゾーンで、乾球温度が30℃、湿球温度が18℃の乾燥風を200秒間吹き当て、続いて70℃の乾燥ゾーンを20秒間通した後、90℃

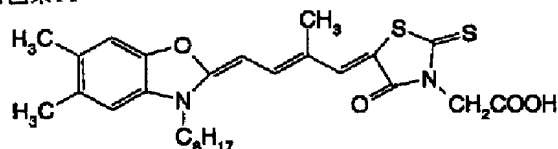
の乾燥ゾーンを10秒間通し、その後25℃に冷却して、塗布液中の溶剤の揮発を行った。チリングゾーンおよび乾燥ゾーンでの塗布液膜面に吹き当たる風の平均風速は7 m/秒であった。以下に本実施例で用いた化合物\*

\*の構造を示す。

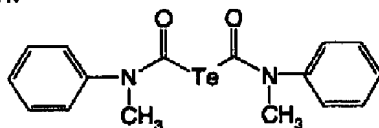
【0153】

【化1】

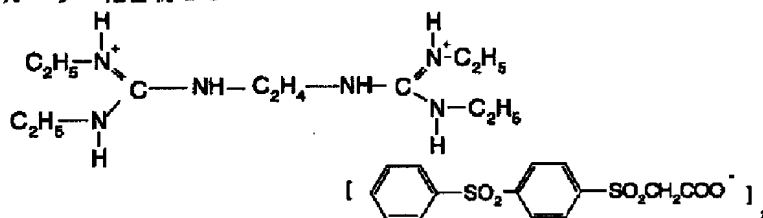
分光増感色素A



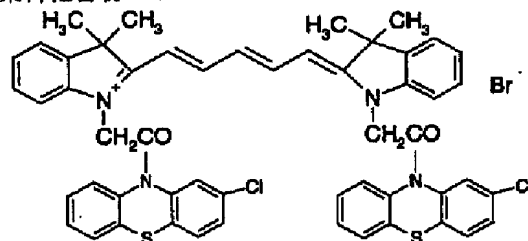
テルル増感剤B



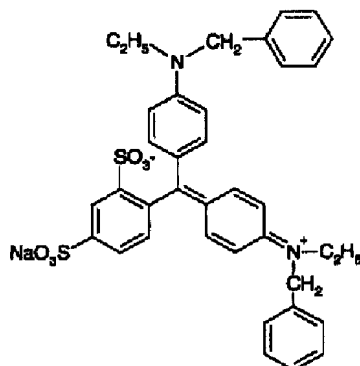
塩基プレカーサー化合物11



シアニン染料化合物13



青色染料化合物14



#### 【0154】《評価》

##### (1) 面状

上記で作製した熱現像画像記録材料101~121の面状を観察した。これらの中で、水溶性ポリマー/ポリマーラテックスの比率が5/95である記録材料107は、ひび割れが見られ、面状が不良であった。他の記録

材料の面状は良好であった。ポリマーラテックスの比率が高すぎると表面の乾燥が進み、均質な膜を形成できないことがわかる。

##### (2) 写真性

熱現像画像記録材料101~121を富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP L (最大60 m



W (IIIB) 出力の660nm半導体レーザー搭載)で露光・熱現像(約120℃)した。面状不良の記録材料107を除き、いずれもDminが低く、良好な写真性能を示した。

#### 【0155】(3)耐水性

熱現像画像記録材料101~121について、熱現像前、および熱現像後に水を滴下し、1分後の厚さを測定した。測定は25℃で行い、熱現像後は記録材料の最大濃度部分に水を滴下した。水による厚さの増加分を膨潤量とし、結果を表1に示す。また、熱現像後、記録材料の表面に水を0.02mlたらして、1分後にティッシュペーパーで軽く擦り拭きして乾燥させ、膜表面のダメージを目視により5段階評価した。結果を表1に示す。評価は良いほうから；

- 5：跡がわからない
- 4：跡がわずかに残る
- 3：膜に傷がつくが透過光ではほとんど目立たない
- 2：膜にあきらかな傷がつく
- 1：膜が剥れる

とした。

【0156】本発明の熱現像画像記録材料は、熱現像により膨潤量が減少し、耐水性が向上しており、画像形成

後の試料の取り扱い性に優れていることが確認できた。

#### 【0157】(4)耐ブロッキング性

熱現像画像記録材料101~121について、最大濃度部分を3.5cm四方に2枚切り出し、25℃相対湿度80%で2時間調湿した後、有機酸銀層面とバック面が合わさるように重ねあわせ、500gの重しをのせて50℃で24時間放置した。その後、記録材料を剥がして、ブロッキング性を評価した。結果を表1に示す。評価は良いほうから；

- 5：ブロッキング跡もなく剥れる
- 4：ブロッキングによる光沢ムラはあるが剥れる
- 3：ブロッキングにより凹凸の剥離故障がある
- 2：剥がすと膜の破壊がわずかに起こる
- 1：膜が剥れる

とした。

【0158】水溶性ポリマーとポリマーラテックスを併用してもラテックスのガラス転移温度が低いとブロッキング故障を起こすのに対して、本発明の熱現像画像記録材料はブロッキングを起こしにくいことがわかる。

#### 【0159】

【表1】

記録材料	バグ保護層				中間層	有機酸銀保護層第1層				有機酸銀保護層第2層	備考	耐水性			評価点	
	バグ保護層					有機酸銀保護層第1層						測定面	耐水性			
	油No.	水溶性 ポリア イマー	溶剤 Ig	水溶性ポリア イマー比率		油No.	水溶性 ポリア イマー	溶剤 Ig	水溶性ポリア イマー比率				熱現像前 膨張率 [μm]	熱現像後 膨張率 [μm]		
101	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	比較	乳剤面	8.5	8.7	3	2
102	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	比較	乳剤面	8.5	8.7	2	3
103	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	比較	乳剤面	8.5	8.7	3	4
104	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	本発明	乳剤面	8.5	8.7	4	4
105	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	本発明	乳剤面	8.5	8.7	4	5
106	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	本発明	乳剤面	8.5	8.7	5	5
107	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	比較	乳剤面	8.5	8.7	-	-
108	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	本発明	乳剤面	8.5	8.7	5	5
109	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	比較	乳剤面	8.5	8.7	5	3
110	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	本発明	乳剤面	8.5	8.7	5	4
111	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	本発明	乳剤面	8.5	8.7	5	5
112	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	比較	乳剤面	8.5	8.7	3	5
113	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	比較	乳剤面	8.5	8.7	3	5
114	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	本発明	乳剤面	8.5	8.7	4	4
115	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	本発明	乳剤面	8.5	8.7	5	5
116	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	比較	乳剤面	8.5	8.7	5	5
101	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	比較	BC面	8.5	8.7	3	2
117	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	本発明	乳剤面	8.5	8.7	5	5
118	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	本発明	乳剤面	8.5	8.7	5	5
119	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	本発明	乳剤面	8.5	8.7	5	5
120	③	③	③	③	③	③	③	③	③	③	本発明	乳剤面	8.5	8.7	5	5
121	③	③	③	③	③	③	③	③	③	③	本発明	乳剤面	8.5	8.7	4	5

【0160】

【発明の効果】本発明の熱現像画像記録材料は、写真性、面状ともに良好であり、耐水性、耐ブロッキング性

などの膜物理性が良好で画像の取り扱い性に優れる。また、本発明の熱現像画像記録材料は、環境に対して悪影響の少ない製造工程で、簡便な処理により得られる。